This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

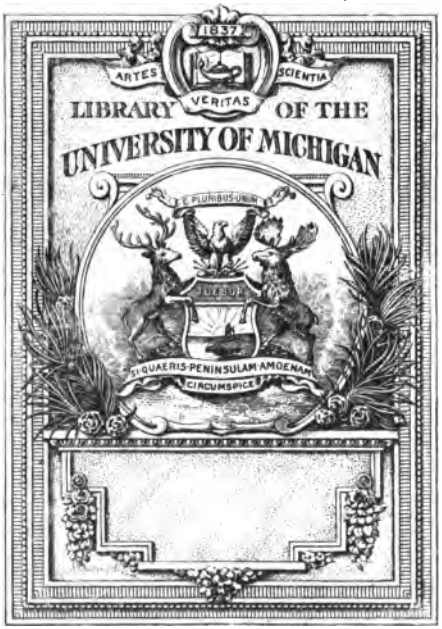
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

A 751,435


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chem. lib.
QD
1
.C625

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

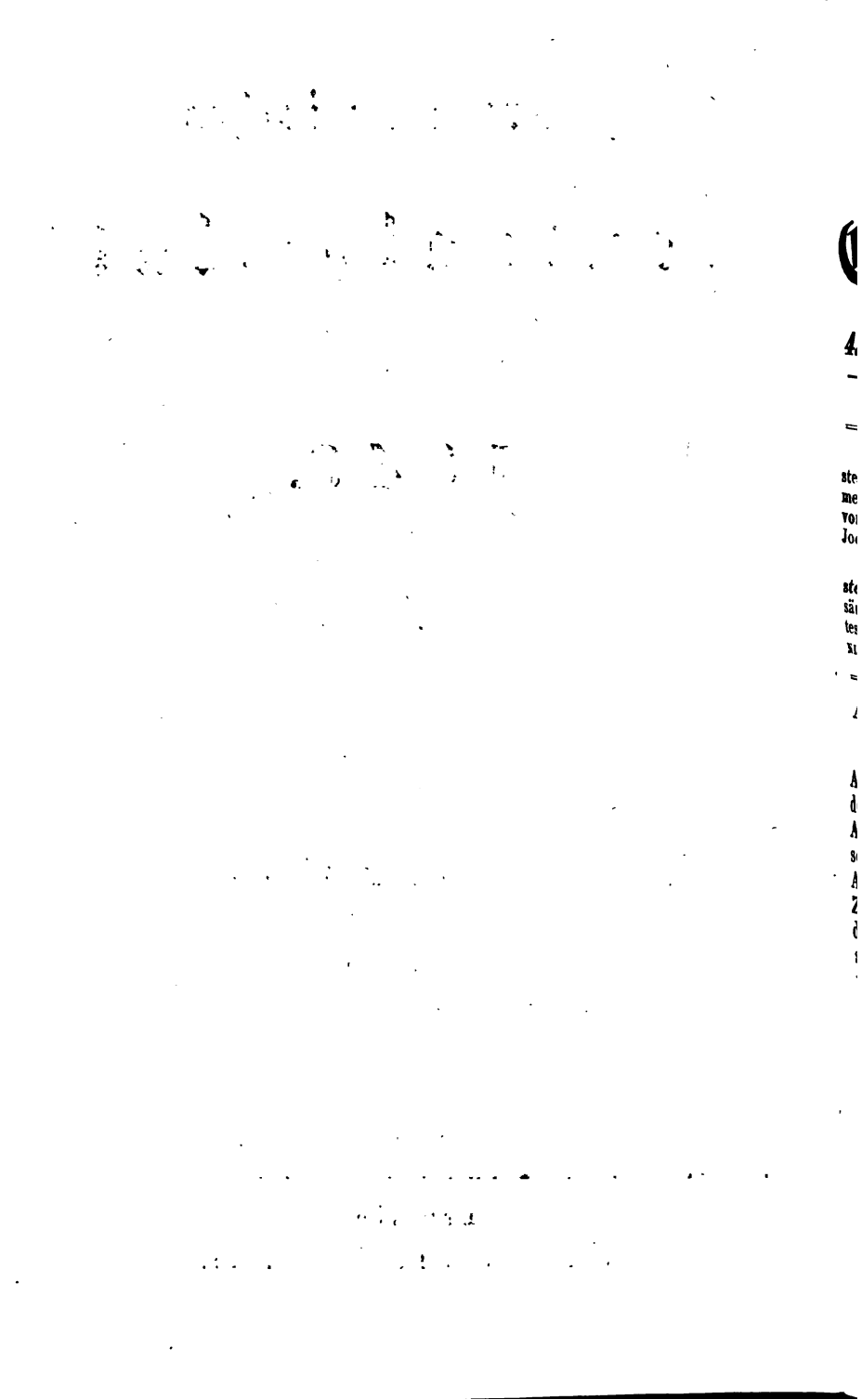
1843.

Vierzehnter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1 bis No. 30.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.



Pharmaceutisches Central Blatt.

4. Jan. 1843. № 1.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper. — Darstellung krystallin. Indigblaus auf nassem Wege, nach J. FRITZSCHE. — Bemerkungen über Chrysanil und Anilin und einige ihrer Zersetzungsproducte, von J. FRITZSCHE. — Ueber *Coca* und *Matico* von Dr. MARTIUS. — Ueber Jodarsen-Quecksilber, von SOUBEIRAN u. DONOVAN.

KL. MITTH. Ein physiologisches Institut. — Didym. — Kauharz. — Darstellung der *Flores Benzoës* nach GAUGER. — Neue Fermentole. — Benzoësäure in der *Rad. Inulae helenii.* — Analyse eines Blasensteins. — Verhärtetes *Smeyma präputii.* — Gewinnung des Ricinusöls. — Nekrolog. — Du MENIL's Jubiläum.

Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper.

Indem wir diesmal, wie gewöhnlich, mit der Aufzählung der Atomgewichte beginnen, sind wir in die Nothwendigkeit versetzt worden, mehrere Körper doppelt aufzuführen, da sich über dieselben die Ansichten getheilt haben und entweder, wie bei Kohlenstoff, die verschiedenen Zahlen gleichzeitig bei verschiedenen Chemikern und ihren Anhängern im Gebrauche sind, oder auch zwar gegenwärtig die alten Zahlen noch fast allgemein gelten, die neuen Bestimmungen aber von der Art sind, dass ihre baldige allgemeinere Annahme vorauszusehen ist. Es ist auch bei der gegenwärtig wahrzunehmenden Bewegung in Revision der Atomgewichte* nöthig gewesen, hier und da eine Anmerkung beizufügen. Endlich schien es zweckmässig, und zwar, abgesehen von aller Theorie, aus rein praktischen Gründen, neben den Atomgewichten auch die Aequivalente zu geben. Dass ein Aequivalent bei H, Cl, Br, J, F u. s. w. so viel ist, als ein Doppelatom nach BERZELIUS ist bekannt. — Es wird sonach die folgende Tabelle sammt den Bemerkungen eine ziemlich vollständige Uebersicht von dem gegenwärtigen Stande dieser Angelegenheit geben.

* Mit der Tendenz zur Erzielung einfacher Multipla des Wasserstoffatomgewichts.

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte.		Aequivalente.	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Aluminium *	Al	171,167	27,432	171,167	13,716
Antimon	Sb	806,452	129,243	1612,904	129,243
Arsenik	As	470,042	75,329	940,084	75,329
Baryum	Ba	856,880	137,325	856,880	68,663
Beryllium nach B.	Be, G	331,261	53,088	331,261	26,544
— n. Awdejew **	—	58,084	9,308	58,084	4,654
Blei	Pb	1294,498	207,458	1294,498	103,728
Boron	B	136,204	21,828	136,204	10,914
Brom	Br	489,153	78,392	978,306	78,392
Cadmium	Cd.	696,767	111,665	696,767	55,833
Calcium n. B.	Ca	256,019	41,030	256,019	20,515
— n. Dumas, Erdmann & Marchand ***	—	250,000	40,000	250,000	20,000
Cerium nach B.	Ce	574,796	92,102	574,796	46,051
— Beringer †	—	577,000	92,928	577,000	46,464
Chlor ††	Cl	221,326	35,470	442,652	35,470
Chrom	Cr.	351,815	36,382	351,815	18,191
Eisen	Fe	339,205	54,363	339,205	27,281
Fluor	F	116,900	18,734	233,800	18,734
Gold †††	Au	1243,013	199,207	1243,013	99,604
Jod	J.	790,460	126,567	1580,520	126,567
Iridium	Ir.	1233,499	197,682	1233,499	98,841

* Da eine Verbindung, in der das Aluminium anders, als zu 2 Aeq. vorkommt, nicht bekannt ist, so würde man, wenn die Analogie mit dem Eisenoxyd nicht wäre, das Aequivalent verdoppeln müssen. Diess gilt auch vom Zirkon. Bei Antimon, Arsen und Phosphor ist aber das Aequivalent offenbar = einem Doppelatom.

** Cf. Centralbl. 1842. S. 631. Beryllerde = BeO.

*** Cf. Centralbl. 1842. S. 711.

† Cf. Centralbl. S. 566. Diese Atomgewichtsbestimmung muss aber, wegen der Entdeckung des Didyms durch Mosander in *Suspenso* gelassen werden.

†† Nach einer vorläufigen Notiz hat Marignac das Aequiv. des Chlors = 450—36 gefunden. Eine bald mitzutheilende grössere Abhandlung bestätigt jedoch das Aequivalent = 442,13 oder 35,4.

††† Das Aequivalent des Goldes ist jedenfalls besser doppelt so gross zu nehmen = 2486—199,2.

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte		Aequivalente	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Kalium*	K	489,916	78,515	489,916	39,257
Kobalt	Co	368,991	59,135	368,991	29,568
Kohlenstoff n. B.	C	76,438	12,250	76,438	6,125
— n. Liebig		75,850	12,140	75,850	6,070
— n. Dumas		37,500	6,000	—	—
— n. March. & Erdm.		75,000	12,000	75,000	6,000
Kupfer	Cu	395,695	63,415	395,695	31,707
Lanthan **	La	451,879	—	—	—
Lithium	L	80,375	12,881	80,375	6,440
Magnesium	Mg	158,353	25,378	158,353	12,689
Mangan	Mn	345,887	55,432	345,887	27,716
Molybdän	Mo	598,520	95,920	598,520	47,960
Natrium ***	Na	290,897	46,620	290,897	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	369,675	29,622
Osmium	Os	1244,487	199,444	1244,487	99,722
Palladium	Pd	665,899	106,708	665,899	53,359
Phosphor	P	196,143	31,436	392,286	31,436
Platin	Pt	1233,499	197,682	1233,499	98,841
Quecksilber ****	Hg	1265,822	202,863	1265,822	202,863
Rhodium	R	651,387	104,392	651,387	52,196
Sauerstoff n. B.	O	100,000	16,026	100,000	8,013
— n. Dumas u. And.	—	100,000	16,000	100,000	8,000
Schwefel †	S	201,165	32,239	201,165	16,119
Selen	Se	494,582	79,263	494,582	39,631
Silber ††	Ag	1351,607	216,611	1351,607	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	277,312	22,221

* Marignac nimmt das Atomgewicht des Kaliums = 490, also das Aeq. 39,3. Darüber ist auch noch Genaueres zu erwarten. Uebrigens wird man wohl bald allgemein annehmen, dass Kali = K_2O ist, und dann sind alle Zahlen zu halbiren.

** N. Choubine; Rammelsberg fand 454,88. In Folge der Entdeckung des Didyms ist die Zahl noch offen zu lassen.

*** Höchst wahrscheinlich zu halbiren.

**** Dem Vernehmen nach beschäftigen sich Erdmann und Marchand mit einer Atomgewichtsbestimmung.

† Erdmann und Marchand sollen auch über den Schwefel Bestimmungen gemacht haben.

†† Nach Marignac gerade 1350. Auch das Silber ist wahrscheinlich zu halbiren.

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte		Aequivalente	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Stickstoff*	N	88,518	14,186	177,036	14,186
Strontium	Sr	547,285	87,709	547,285	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	1153,715	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	801,760	64,250
Thorium	Th	744,910	119,292	744,910	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	303,662	24,332
Uran**	U	803,786	131,210	803,786	66,605
Vanadium	V	855,846	137,157	855,846	68,578
Wasserstoff n. Berz.	H	6,239	1,000	12,478	1,000
— n. Dumas, Erdm.	—	6,250	1,000	12,500	1,000
Wismuth***	Bi	886,918	142,139	886,918	71,069
Wolfram	W	1183,000	189,590	1183,000	94,795
Yttrium	Y	402,514	64,508	402,514	32,254
Zink †	Zn	403,226	64,621	403,226	32,310
Zinn	Sn	735,296	117,840	735,296	58,920
Zirconium	Zr.	420,201	67,340	420,201	33,670

Darstellung krystallin. Indigblaus auf nassem Wege, nach J. Fritzsche.

Diese Methode besteht in einer Reduction, bei welcher man sich statt des Wassers des Alkohols als Lösungsmittel bedient, und statt der gewöhnlichen Reductionsmittel Traubenzucker in Verbindung mit Natron oder Kali anwendet. Bringt man nämlich Indigblau in eine

* Neuere Versuche scheinen auf die Zahl 87,5 oder das Aequivalent 175—14 hinzudeuten. Berechnet man nach dem spec. Gew. des Stickstoffs (Dumas & Stas), so findet man 175,8. Svanberg (Jahresber. 22) fand aus dem wasserfr. salpeters. Bleioxyd im Mittel 174,37.

** Nach den neueren Untersuchungen, wenn man sie nach Centralblatt 1842. S. 325 berechnet. Peligot will das Aeq. 750—60. Ebelmen will 742,875.

*** Eine bald mitzutheilende Abhandlung von Werther macht es fast gewiss, dass Wismuthoxyd doch Bi_2O_3 und also die alte Zahl 1330,3 wieder anzunehmen sei. Cf. Jacquelain Centralbl. 1838. S. 296.

† Jacquelain, Centralbl. 1842. S. 748 fand 414. Vielleicht ist das Aeq. 412,5 — 33 das richtige.

heisse alkoholische Kali- oder Natronlösung, und setzt derselben eine ebenfalls heisse alkoholische Lösung von Traubenzucker zu, oder umgekehrt, so reducirt sich in wenigen Augenblicken das Indigblau, und es entsteht eine bei völligem Ausschlusse der Luft gelbrothe, einen angenehmen Blumengeruch besitzende Lösung; diese zieht, mit der Luft in Berührung gebracht, mit grosser Energie Sauerstoff aus derselben an, geht dabei, indem sie Indigblau in krystallinischem Zustande absetzt, mit einem prachtvollem Farbenspiele durch alle Nüancen von Roth und Violett in Blau über, und bildet nach vollendeter Oxydation eine braune Flüssigkeit mit darin schwimmenden, im Sonnenlichte mit der bekannten Kupferfarbe sehr schön glänzenden blättrigen Krystallen von Indigblau. Alle Substanzen, mit welchen das Indigblau verunreinigt war, sind entweder gleich anfangs ungelöst geblieben, oder die in die Auflösung mit übergegangenen bleiben darin auch nach dem Ausscheiden des Indigblaus gelöst, und diess findet auch bei der Anwendung von rohem Indigo Statt, dessen man sich ohne alle vorherige Reinigung zu dieser Operation bedienen kann.

Bei kleinen Mengen der reducirten Flüssigkeit, selbst bei 8 bis 12 Unzen geht die Oxydation mit grosser Schnelligkeit vor sich, wenn man die rothe Flüssigkeit wiederholt aus einem Glase in ein anderes umgiesst, dabei werden jedoch auch die Krystallblättchen sehr viel kleiner, als wenn man die Flüssigkeit der Ruhe überlässt, und die Oxydation nur allmälig von oben nach unten fortschreitet; es thut diess aber nur dem brillanten Ansehen des Präparates Eintrag, ohne seine Reinheit zu gefährden, und wenn es sich daher darum handelt, schnell grössere Mengen reinen Indigblaus darzustellen, kann man getrost das Umgiessen zur Beschleunigung der Operation in Anwendung bringen.

Was das Mengenverhältniss der anzuwendenden Substanzen betrifft, so hat F. noch nicht ausgemittelt, wie gering man das Verhältniss des Traubenzuckers und Alkalis zum Indigo nehmen kann, ausser ökonomischen Gründen kann diess aber auch noch deshalb von Wichtigkeit sein, weil ein Ueberschuss des Reductionsmittels das sich ausscheidende Indigblau leicht von neuem reduciren und so die Operation verlangsamen könnte.

Vier Unzen gepulverten rohen Indigos und vier Unzen Traubenzucker wurden in einer 12 Pfund haltenden Flasche mit heissem Alkohol von 75 p. C. R. übergossen, darauf mit einer Auflösung von sechs Unzen höchstconcentrirter Aetznatronflüssigkeit in einer hinreichenden Menge heissen Alkohols vermischt, die Flasche nun unter starkem Umschütteln mit heissem Alkohol noch vollends angefüllt und jetzt gut verkorkt der Ruhe überlassen. Schon nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt, und es wurde nun mit einem Heber das Klare in eine andere, grössere Flasche übergeführt, welche, leicht bedeckt, einige Tage der Ruhe überlassen wurde. Als die Oxydation und Ausscheidung des Indigblaus vollendet war, und die vorher schön rothe Flüssigkeit eine braune, nun nicht mehr sich verändernde Farbe angenommen hatte, wurde filtrirt, und das Indigblau anfangs mit Alkohol, dann aber mit heissem Wasser so lange ausge-

süsst, bis das ablaufende farblos war. Dieses sehr schnell von Statten gehende Auswaschen mit Wasser ist die einzige Reinigung, welcher man das auf diese Weise dargestellte Indigblau zu unterwerfen hat, und zwar aus dem Grunde, weil sich auf die Krystalle des Indigblaus gewöhnlich eine braune, in Alkohol unlösliche und daraus in kleinen Tröpfchen sich ausscheidende, in Wasser dagegen leichtlösliche klebrige Masse abgesetzt hat, welche ein noch zu untersuchendes Product der Einwirkung des Natrons auf den Traubenzucker ist. Diese Substanz bringt auch die Erscheinung hervor, dass sich die an die Wände der Gefässe angesetzten Indigblaukrystalle durch Alkohol gewöhnlich nicht abspülen lassen, während diess durch Wasser sehr bald und leicht geschieht.

Das in diesem Versuche erhaltene Indigblau wog genau 2 Unzen und betrug also 50 pCt. vom angewendeten Indigo; die alkoholische Flüssigkeit wurde, mit neuen Mengen von Natron und Traubenzucker nochmals heiss auf den in der Flasche gebliebenen Rückstand gegossen, gab aber nur noch eine Drachme oder 3 pCt. ungefähr Ausbeute von Indigblau, und als nun der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach hinreichendem Aussetzen an die Luft filtrirt wurde, zeigte sich, dass nur eine sehr unbedeutende Menge Indigblau darin zurückgeblieben war. Daraus aber erhellt von selbst die Vorzüglichkeit der neuen Methode.

Das so dargestellte Indigblau bildet ein gröbliches Pulver, welches sich durch eine, besonders im Sonnenlichte sehr glänzende Kupferfarbe auszeichnet, und dadurch gleich auf den ersten Anblick seine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen giebt; es ist zwar nicht möglich, die Form der Krystalle mit blossen Augen zu erkennen, und auch unter dem Mikroskope möchte diese wohl schwerlich mit völliger Sicherheit auszumitteln sein, allein man erkennt wenigstens bei der mikroskopischen Betrachtung mit der grössten Deutlichkeit, dass sie aus sehr dünnen Blättern mit scharf begrenzten Flächen bestehen, ein Aggregatzustand, dem sie die Eigenschaft verdanken, bei kleinem Gewichte einen grossen Raum (eine Unze ungefähr den Raum von 6 bis 3 Unzen Wasser) einzunehmen.

Die braune Flüssigkeit, welche man bei dieser Darstellung des Indigblau als Nebenproduct erhält, und welche eine genauere Untersuchung verdient, enthält nur den grössten Theil der in dem angewendeten Indigo neben dem Indigblau enthaltenen organischen Substanzen aufgelöst, allein nicht alle wenigstens in dem Zustande, worin sie vor der obigen Behandlung sich befanden. Diess geht ganz klar aus dem Umstande hervor, dass ein auf die alte Weise durch Reduction bereitetes und zwar schon mit vielem Alkohol behandeltes, aber dessen ungeachtet noch Indigroth haltendes Indigblau bei der Behandlung mit blosser alkoholischer Natronlösung ebenfalls eine Lösung von schön rother Farbe gab, welche sich an der Luft ohne alle Absetzung von Indigblau in eine braune verwandelte, so dass also das Indigroth in einer alkalischen Lösung durch den Einfluss des Sauerstoffes Veränderungen zu erleiden scheint. Beim Verdunsten des Alkohol schei-

det sich aus dieser letzteren, wahrscheinlich nur dem Indigroth ihre Färbung verdankenden Flüssigkeit eine in Wasser unlösliche Substanz aus, und das in Wasser mit brauner Farbe Lösliche wird durch Säure als flockiger brauner Niederschlag gefällt; ähnlich verhält sich auch die von der Reduction des Indigs herstammende Flüssigkeit, welche jedoch schon ihrer Abstammung zufolge noch andere Substanzen aufgelöst enthalten muss.

Es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, in was für Producte der Traubenzucker sich bei der Reduction des Indigblaues umwandelt, und ob sich bei der Anwendung von Alkohol ebenfalls Ameisensäure bildet, wie es nach Liebig bei der Anwendung von Wasser Statt findet. Jedenfalls ist die Wirkung des Traubenzuckers bei heissen, sowohl wässrigen als alkoholischen Flüssigkeiten energisch und momentan, und es kann daher unter diesen Bedingungen nicht die Rede sein von einem Gährungsprocesse, wie man noch hier und da angeführt findet.

Man erhält beim Zusammenbringen von Indigo, Traubenzucker, Natronlösung und heissem Wasser augenblicklich eine sogenannte Küpe, welche F. nach dem Absetzen von dem Ungelösten, durch einen Heber abzog, und durch Schütteln an der Luft sich oxydiren liess. Nachdem alles Indigblau ausgeschieden war, wurde filtrirt, und dadurch eine äusserst langsam durchlaufende Flüssigkeit von braungrüner Farbe erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte: Säuren brachten darin einen bedeutenden, bläulich graugrünen Niederschlag hervor, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen diese Farbe unverändert beibehielt, und zum grossen Theile wenigstens in Alkohol mit rothbrauner Farbe löslich war. Aus der von dem Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit schied sich beim Verdampfen eine harzartige Substanz von brauner Farbe aus, welche etwas weniges löslich in Wasser, und vollkommen löslich in Alkohol war.

Die fragliche Flüssigkeit gab ferner beim Vermischen mit Kalkwasser einen bläulichgrauen Niederschlag (die Verbindung von Indigbraun mit Kalkerde?), und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällte Säure einen grünlichen, flockigen Körper, während die Flüssigkeit auch hier wieder beim Abdampfen einen harzähnlichen Körper absetzte. Alles dies scheint darauf hinzudeuten, dass dieser Weg wahrscheinlich in Verbindung mit der Untersuchung der alkoholischen, von der Reduction des Indigs resultirenden Flüssigkeit geeignet seyn möchte, weitere Aufschlüsse über das derselben noch sehr bedürfende Indigbraun zu geben.

Auch das auf diese letztere Weise erhaltene Indigblau, dessen Auswaschen übrigens eine sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, giebt beim Behandeln mit einer alkoholischen Natronlösung einen bedeutenden Gehalt an Indigroth zu erkennen. Die Eigenschaft des Indigroths, von Alkali bei Gegenwart von Alkohol leicht aufgelöst zu werden, giebt endlich noch ein Mittel an die Hand, das auf die alte Weise aus der Vitriolküpe dargestellte Indigblau von dem Indigroth zu reinigen. *(Bullet. de la Cl. phys. mathém. de l'Ac. de St. Pétersb. I. p. 97 — 103.)*

Bemerkungen über Chrysanil und Anilin, und einige ihrer Zersetzungsproducte, von J. Fritzsche.

Chrysanil. Die leichte Zersetzbarkeit der Chrysanilsäure ist es hauptsächlich, welche der Erforschung ihrer Zusammensetzung hindernd entgegentritt, in sofern sie nämlich die Darstellung reiner Salze derselben zu einer sehr schwierigen Aufgabe macht. Die verschiedenen Resultate, welche bei der Analyse der unter scheinbar gleichen Bedingungen zu verschiedenen Malen dargestellten Blei- und Zinksalze auch neuerdings wieder erhalten wurden, sind wahrscheinlich durch diese Zersetzbarkeit bedingt.

Ganz kürzlich ist es endlich gelungen, das Ammoniaksalz der Säure in einer, wie es scheint, nichts zu wünschen übrig lassenden Reinheit darzustellen, und zwar indem man sich des Alkohols als Lösungsmittel bediente, aus welchem das Salz unter gehörigen Vorsichtsmaassregeln, namentlich bei Ausschluss des Sauerstoffes der Luft, in feinen nadelförmigen orangegelben Krystallen anschiesst.

Bringt man Chrysanilsäure mit wässrigem Ammoniak zusammen, so nimmt die anfangs schön goldgelbe Flüssigkeit, sobald sie durch den Geruch einen Ueberschuss von Ammoniak zu erkennen giebt, eine grünliche Farbe an, und diess beruht auf einer Zersetzung, über welche man durch Anwendung frisch gefällter, noch feuchter Säure und concentrirter Ammoniakflüssigkeit weitere Aufschlüsse erhält. Unter diesen Umständen nämlich entsteht ein krystallinisches Product von grüngelber Farbe, welches kein Ammoniak als solches enthält, weil es beim Behandeln mit kalter Aetzkalilauge keine Spur von Ammoniak erkennen lässt. Eine Auflösung dieses Körpers in Wasser oder Alkohol giebt mit Salzsäure versetzt beim freiwilligen Verdampfen eine in nadelförmigen Krystallen von gelbgrüner Farbe anschiessende Substanz, deren Auftreten jedoch durch geringfügige Umstände, wie Erhitzen der Flüssigkeit oder längeres Stehen an der Luft, durch gleichzeitiges Auftreten eines in blauen Flocken sich aussondernden Körpers ganz oder theilweise verhindert wird. Mit salpetersaurem Silber giebt die Auflösung des obigen Körpers einen in schwarzblauen, mannigfach gekrümmten und in einander gefilzten, langen mikroskopischen Fäden sich ausscheidenden Niederschlag, dessen Erscheinen jedoch nicht selten von gleichzeitiger Ausscheidung metallischen Silbers begleitet ist.

Salpetersaures Silber zu einer, Chrysanilsäure aufgelöst enthaltenden Flüssigkeit gebracht, bewirkt sehr schnell eine Zersetzung derselben; im ersten Augenblicke scheidet sich zwar ein orangerother flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich chrysanilsaures Silberoxyd ist, allein schon nach wenigen Augenblicken geht die Farbe desselben in ein dunkles Braunroth über, und setzt man nun etwas Salpetersäure zu, so bildet sich daraus ein schwerer, grauer, sehr viel Silber enthaltender Niederschlag, während an der Flüssigkeit ein noch zu untersuchendes, durch Neutralisiren mit Ammoniak in fleischfarbenen Flocken fällbares Silbersalz gelöst bleibt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von wenigstens zwei Substanzen; kochender

Alkohol löst daraus dieselbe Substanz auf, deren F. bereits am Schlusse seiner früheren Abhandlung als eines durch Stehen einer Auflösung von Chrysanilsäure an der Luft sich bildenden Zersetzungsproductes erwähnt hat. Sowohl auf dem dort angegebenen als auch auf obigem Wege dargestellt, besitzt diese Substanz eine mehr oder weniger dunkle grüne Farbe, welche jedoch nur auf einer Verunreinigung mit einer blauen Substanz beruht; Salpetersäure nämlich verwandelt beim Erhitzen, ohne die Substanz selbst erheblich anzugreifen, ihre grüne Farbe in eine rein citrongelbe, und giebt somit ein vortreffliches Mittel zu ihrer Darstellung in reinem Zustande an die Hand.

Ausführlich hat F. bereits früher der interessanten Zersetzung erwähnt, welche die Chrysanilsäure beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erleidet, und hat dabei auch angegeben, dass sich die dabei entstehende schwarzblaue krystallinische Substanz verschieden verhält, je nachdem sie noch feucht oder schon getrocknet und einige Zeit aufbewahrt ist. Uebergiesst man sie in trocknem Zustande mit kaltem Alkohol, so erhält man eine schön rothe Lösung, auf dem Filtrum aber bleibt ein indigblauer Körper zurück, welcher zum grössten Theile wenigstens aus einer neuen Substanz besteht. Es hat dieser neue Körper mit dem Indigblau nur die blaue Farbe in formlosem Zustande gemein, er unterscheidet sich davon aber auf das entschiedenste durch sein Verhalten gegen Aether und Alkohol, womit er schon in der Kälte veilchenblaue Auflösungen giebt. Kochender Alkohol löst etwas mehr davon auf, und setzt ihn beim Erkalten in kleinen, schuppigen, schwarzblauen Krystallen wieder ab, welche sich von denen des Indigblau, schon dem äussern Ansehen nach, durch den Mangel des bekannten Kupferglanzes unterscheiden.

Kocht man Chrysanilsäure mit Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so tritt die mit Wasser niemals ausbleibende Zersetzung nicht ein; man erhält dagegen eine rothbraune Auflösung, welche entweder schon beim Erkalten, oder doch beim gelinden Verdampfen des Alkohol ein rothbraunes, krystallinisches, allem Anscheine nach aus einer Verbindung der beiden Säuren bestehendes Product absetzt. Ein ähnliches Resultat erhält man mit Salzsäure, und zwar schiesst die Verbindung mit derselben in langen, sehr feinen nadelförmigen Krystallen von rother, nur wenig ins Braune stechender Farbe an, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung von chrysanilsaurem Ammoniak mit überschüssiger Salzsäure versetzt langsam erkalten lässt.

Anilin. Bei der Beschreibung des Anilins hat F. schon erwähnt, dass dasselbe Jod in grosser Menge auflöst, und damit zu einem breiartigen Gemenge kleiner Krystalle mit einer ölartigen Flüssigkeit erstarrt; diese Krystalle nun sind nichts anderes als jodwasserstoffsaures Anilin, und es hat demnach eine Zersetzung eines Theiles Anilin Statt gefunden, welches den Wasserstoff zur Bildung der Jodwasserstoffsäure geliefert hat, während an seine Stelle Jod getreten, und so noch eine neue, tief braungefärbte, flüssige, jodhaltige Verbindung entstanden ist. Ein sehr leichtes Mittel, diesen Körper von dem

Anilinsalze zu trennen, ist die Behandlung mit Aether, welcher den flüssigen Körper auflöst, das in grosser Menge vorhandene jodwasserstoffsaure Anilin aber ungelöst lässt; dieses löst man dann in Wasser und erhält beim freiwilligen Verdampfen desselben das Salz in schönen und grossen Krystallen.

Das interessante Verhalten der Chromsäure, und unter gewissen Umständen auch der Salpetersäure gegen das Anilin führte darauf, auch die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors auf das Anilin zu untersuchen, und dies hat auch in der That der Beachtung werthe Resultate geliefert. Bringt man nämlich zu einer mit gleichen Theilen Alkohol vermischten Lösung eines Anilinsalzes eine mit Salzsäure versetzte Auflösung von chlorsaurem Kali, so entsteht nach einiger Zeit, je langsamer desto sicherer, ein schön indigblauer, flockiger Niederschlag, und zwar bei einigermaassen concentrirter Lösung in so grosser Menge, dass die Flüssigkeit dadurch eine dickliche Beschaffenheit bekommt. Filtrirt man nun und wäscht mit Alkohol aus, so geht die blaue Farbe des Niederschlages, je nachdem die freie Säure verschwindet, in eine grüne über, und nach dem Trocknen hat man einen dunkelgrünen, sehr zusammengeschrumpften Körper; dieser enthält gegen 16 pCt. Chlor, und seine Zusammensetzung scheint durch die empirische Formel $C_{24} H_{20} N_4 Cl_2 O$ ausgedrückt werden zu können, wornach von 2 Atomen Anilin 8 Atome Wasserstoff mit 4 Atomen des Sauerstoffs der Chlorsäure sich zu Wasser verbunden hätten, die übrigbleibenden Atome des einen und der anderen aber zu dem neuen Körper zusammengetreten wären.

Wenn jedoch auch die Bildung des neuen chlorhaltigen Körpers (analoge Verbindungen liefert Anilin bei der Behandlung mit bromsaurem oder jodsaurem Kali und Schwefelsäure) wirklich auf so einfache Weise Statt gefunden hat, so ist doch ein Theil des Anilin noch auf andere Weise zersetzt worden. Die von dem blauen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält einen sie bräunlichroth färbenden, harzartigen Körper gelöst, und giebt bei weiterer Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zu einer interessanten Reaction Veranlassung. Erhitzt man nämlich diese Flüssigkeit zum Kochen und setzt nun in kleinen Mengen Salzsäure und chlorsaures Kali zu, so findet eine lebhafte Entwickelung von chloriger Säure statt, die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Farbe an, und bleibt anfangs vollkommen klar, fängt jedoch bald an sich durch Ausscheidung sehr feiner Krystallblättchen zu trüben; einmal begonnen, nimmt diese Ausscheidung sehr schnell so lange zu, bis entweder kein anilinartiger Körper, oder keine chlorige Säure mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, und lässt man nun erkalten, so sondert sich auch dabei noch eine kleine Menge dieses Körpers aus, welchen man durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser in fast vollkommen reinem Zustande erhält. Der so gebildete Körper besitzt alle Eigenschaften des von Erdmann auf anderem Wege aus dem Indigo erhaltenen Chloranil, und ist auch in der That nichts anderes.

Vergebens hat sich F. bisher bemüht, die Zusammensetzung des

grünen Körpers auszumitteln, welcher durch Einwirkung von Chromsäure auf das Anilin entsteht, und ein so charakteristisches Kennzeichen desselben ist. Abgesehen davon, dass die Producte schon dem äusseren Ansehen nach verschieden ausfallen, je nachdem man mehr oder weniger Chromsäure, und einen grösseren oder geringeren Ueberschuss einer anderen Säure anwendet, geben auch scheinbar gleichartige Producte ganz verschiedene Resultate bei der Analyse, zu denen der Schlüssel noch fehlt. Es wird genügen, anzuführen, dass F. einmal 2,12 pCt. und ein anderes Mal 31,00 pCt. Chromoxyd, und ebenso 62,66 pCt. und 33,93 pCt. Kohlenstoff erhielt. *(Bullet. de la Cl. phys. math. de l'Ac. de St. Péters. I. p.* 103 — 108*).*

Ueber *Coca* und *Matico*, von Dr. Martius.

Vor wenig Wochen erhielt ich eine kleine Probe der berühmten *Coca* oder *Ypadu* der Brasilier. Es sind dies die Blätter von *Erythroxylon Coca Lam.*, von denen ich eine kurze Nachricht in meinem Grundriss S. 168 gegeben habe. Dieses Kraut scheint in Peru eben so sehr geschätzt zu sein, wie der *Mate* in Paraguay, und ich theile zur näheren Kenntniss Nachfolgendes mit.

Die *Coca* ist das Blatt eines Strauches, der besonders in Bolivia, jenseits der Anden wächst. Die Indianer kauen das Blatt, fast wie bei uns der Tabak gebraucht wird; sie nehmen soviel, als sie mit dem Daumen und den nächsten zwei Fingern bequem fassen können, feuchten es gehörig mit Speichel, thun dann ein wenig ungelöschten Kalk in Pulver darauf, und machen die Masse zu einer Kugel, die sie in den Mund nehmen, und wovon sie sich zuweilen Tage lang erhalten, indem sie ab und an die Ration erneuern. Auf Botenreisen, die oft 10 — 12 Tage dauern, und wo der Indier sich nicht zum Schlaf legt, sondern nur zuweilen ½ Stunde gegen einen Baum oder Fels lehnt, hat der Indier nur seine *Coca*, und geniesst ausserdem täglich 1 oder 2 mal etwa einen Löffel voll Mehl von geröstetem Mais, mit Wasser angerührt, so ist z. B. mir aus guter Quelle eine Reise berichtet, 130 deutsche Meilen in 175 Stunden successive. In den Minen arbeiten die Indianer paarweise, 24 Stunden zusammen, und einer ruht, wenn der andere arbeitet. Die Arbeit ist schwer; mit dem 20 bis 24 *Pf.* schweren Hammer und einem Meissel von 2 bis 3 *Pf.* werden die Stücke Erz vom Fels losgeschlagen; — in der ganzen Zeit hat der Indier nur seine *Coca* mit Kalk, und das Maismehl; und nach 24 Stunden Arbeitszeit ebensoviel Rast. Bei den wilden Indiern ist das Kauen der frischen *Coca* zum Lastergenuss geworden, wie beim Chinesen das Opiumrauchen; es macht den Menschen stumpfsinnig, treibt ihn hinaus in die Wälder, dass er erst nicht unter Dach bleiben kann, und zuletzt im freien Walde, nackt wie das Thier, in wilder Raserei stirbt.

Bei dieser Zusendung erhielt ich auch noch ein Muster eines an-

dern Gewächses, welches in Peru ungemein hochgeschätzt wird, und wenn ich nicht irre, einer *Phlomis* angehört. Es ist die *Matica* oder *Matico*, von der ich eine kurze Notiz im Dictionnaire von Merat und Lens finde. Die Probe war mit nachfolgendem Schreiben, dem man die Uebersetzung anmerkt, versehen.

Matico, ein Baum, der im Innern von Peru, jenseits der Anden wild wächst, dessen Blatt grosse Heilkräfte besitzt, und dessen Gebrauch man von den Indianern gelernt hat nach folgender Regel: Das Blatt wird am Feuer gedörrt, darf jedoch nicht von der Flamme berührt oder verbrannt werden. Dann wird es zerrieben, durch ein feines Sieb gegeben, um alles Körnige zu entfernen, und der übrig bleibende feine Staub ist das Heilmittel für äusserliche Verwundungen. Ich habe damit die Probe gemacht bei einem Pferde, welches mitten auf dem Rücken eine offene Wunde hatte, 8 Zoll lang, stark geschwollen, und worin wildes Fleisch war. Die Wunde ward mit lauwarmen Wasser und einem weichen Schwamme gewaschen, dann der Matico-Staub dünn übergestreut, und so blieb das Thier stehen; am folgenden Tage ward die Kruste, die sich gebildet hatte, auf gleiche Weise abgewaschen, und von neuem Matico-Staub aufgestreut, und so diese Procedur alle 24 Stunden erneuert. In 5 Wochen war die Wunde nicht allein geheilt, sondern auch mit Haar überwachsen, und während zwei Jahren, dass ich nachher das Pferd im Gebrauch hatte und oft ritt, hat sich die Wunde nicht wieder geöffnet, obschon sich zuweilen nach einem langen Ritt eine kleine Geschwulst zeigte, die sich jedoch in 1 — 2 Tagen wieder verlor.

Die Indianer (ein sehr üppiges Volk) sollen auch durch ein Getränk vom frischen Blatt, das sie den Weibern geben, diese sehr hitzig machen, und sollen ferner — durch Getränke von den männlichen und weiblichen Blüthen, was sie reciproce Männern und Weibern geben — beide Theile sonst bis zur Raserei entzünden. Die Indianer sollen ferner auch behaupten, dass das frische Blatt Heilkraft genug besitzt, um Verblutung vom Puls oder Abschnitt (?) augenblicklich zu hemmen und die Ader zu heilen; doch habe ich letztere Berichte nur vom Hörensagen. *(Originalmittheilung.)*

Ueber Jodarsen-Quecksilber, von Soubeiran u. Donovan.

Wir haben im Centralbl. 1839 S. 825 Donovan's Vorschrift zur Bereitung des Arsen-Queksilberjodids gegeben. Soubeiran giebt an, dass nach den vorgeschriebenen Verhältnissen das Jod nahe hinreiche, um beide Metalle in Jodide zu verwandeln, so dass in 100 Grm. der Flüssigkeit 0,979 Gr. Arsenjodid und 0,899 Grm. Quecksilberjodid vorhanden seien, was wohl auch Donovan's Intention gewesen zu sein scheine; obgleich andererseits Manches in Donovan's Aufsatz auf die Annahme deute, dass Quecksilberjodür in der Flüssigkeit vorhanden sein solle. — Soubeiran hat stets, wenn er das Donovan'sche Mittel

bereitete, einen Rückstand von Arsenik behalten; dieser konnte wohl von einem Jodverluste durch Verflüchtigung abhängen; offenbar aber auch davon, dass sich nicht Quecksilberjodur, sondern Quecksilberjodid bildete, wodurch ein kleiner Jodmangel in Bezug auf das Arsen eintrat. In der That bemerkte auch S., als er 100 Th. Arsenjodid mit 65 Th. Quecksilberjodür und 10000 Th. W. anrührte, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Abscheidung von Arsen, während bei Anwendung von 100 Th. Arsenjodid und 90 Th. Quecksilberjodid sich alles klar auflöste. Es scheint daher zweckmässiger, geradezu 1 Th. Arsenjodid und 1 Th. Quecksilberjodid mit wenig W. anzurühren, 98 Gr. heisses W. aufzugiessen und die klare Lösung zu filtriren. Das so erhaltene Mittel werde stets von gleicher Beschaffenheit und klar sein. (*J. de Pharm.* 1841 *Dec. p.* 744—747).

Donovan bemerkt dagegen, dass man bei hinlänglich fortgesetztem Reiben und zwar unter Anwendung einer solchen Menge von Alkohol, dass die Masse während des Reibens nicht trocken wird, bei Anwendung der von ihm angegebenen Verhältnisse sicher nur einen höchst unbedeutenden Arsenrükstand erhalten werde. Von 5 Pinten seiner Flüssigkeit erhielt der Verf. nur 2 Grm. eines trockenen Rückstandes, der nach genauer Prüfung nuretwa $^1/_{20}$ Arsenik enthielt. Bei unvollständiger Verreibung, Anwendung feuchten Jods u. s. w. kann der Rückstand allerdings grösser ausfallen. — Die von ihm vorgeschriebene Quantität reiche auch nach Plisson's Analyse des Arsenikjodids und nach Gay. Lassac's Analyse des Quecksilberjodids nicht blos beinahe, sondern gerade hin, um beide Metalle in Jodide zu verwandeln. Seine Methode müsse daher dieselben Resultate bei richtiger Ausführung geben, als die directe von Soubeiran, nur dass die Quantitäten beider Jodide nicht absolut gleich sind. Er giebt nun folgende etwas abgeänderte Formel: Arsenik 6,08 Gr., Quecksilber 14,82 Gr., Jod 49 Gr., Wasser 8 Unzen; Bereitung ganz wie früher. Jede Drachme des Mittels erhält dann $^1/_8$ Gr. arsenige S., $^1/_4$ Gr. Quecksilberoxyd, $^3/_4$ Gr. Hydriodsäure.

Da Jodarsen durch Wasser in Hydriodsäure und arsenige S. zerlegt wird, so hält Kane Donovan's Mittel für eine Auflösung von Quecksilberjodid in Hydriods., der freie arsenige S. zugemischt ist. Plisson hat jedoch schon daraus, dass die wässrige Lösung des Arsenjodids gelb ist und an der Luft kein Jod entwickelt, geschlossen, dass sie eine jodwasserstoffsaure arsenige S., nicht aber ein Gemenge beider freien Säuren enthalte. Kane giebt zwar an, die wässrige Lösung des Arsenjodids sei farblos und werde erst später durch Jodausscheidung gelb und braun; Donovan will aber etwas dergleichen nicht bemerkt haben. Die Entscheidung der Frage hängt überhaupt von der Erörterung über das Verhalten der Haloidsalze zu Wasser ab.

Donovan fügt seiner Abhandlung eine Menge Beobachtungen von Carmichael, Croker, Graves, Irvine, Cusack, Marsh, O'Reilly, Jones u. s. w. über die Anwendung des Mittels in Psoriasis, Syphilis u. s. w. bei. (*Dublin Journ. No. LXV. p.* 165—198.)

Kleinere Mittheilungen.

Ein physiologisches Institut, deren bereits in Breslau, Rostock und Bonn bestehen, ist am 8. November 1842 unter R. Wagner's Leitung eröffnet worden. Die Mitwirkung des Dr. J. Vogel verspricht auch für die chem. Seite der Sache reiche Ausbeute von der Thätigkeit der Anstalt. Die Eröffnungsrede Wagner's ist auch im Druck erschienen (Göttingen 1842) und verbreitet sich auf sehr interessante Weise über das Verhältniss der Physiologie zu den physikalischen Wissenschaften und zur praktischen Medicin.

Didym. Aus Mosander's, durch eine Bemerkung von Scherrer über die Farbe des Lanthan- und Ceroxyds hervorgerufenen, Mittheilungen geht hervor, dass dieses Metall, dessen Oxyd die Yttererde und die Oxyde des Cers und Lanthans so hartnäckig begleitet, die Ursache dieser Färbungen ist. Reines Ceroxyd ist nämlich citronengelb, reines Lanthanoxyd farblos, Didymoxyd dagegen dunkelbraun. Die Salze des Didyms sind rosenroth, die des Ceroxyduls und Lanthanoxyds farblos. Es ist noch nicht möglich gewesen, die drei Oxyde scharf zu trennen, daher auch jede Atomgewichtsbestimmung vor der Hand unmöglich. (*Augsb. allgem. Zeitung.* Nr. 307.)

Kauharz. Berlin erwähnte bei der Versammlung skandinavischer Naturforscher in Stockholm, dass in Noorland in Höhlungen von *Pinus Abies* ein Harz vorkommt, welches von den Bauern gekaut und daher „tuggkåda (Kauharz)" genannt wird. Es enthält ein vom Terpentinöl verschiedenes wohlriechendes ätherisches Oel, Harze, die von dem aus demselben Baume aussickernden gewöhnlichen Harze verschieden sind, und eine neue, durch W. ausziehbare, krystallisirbare Säure. (*Augsb. allg. Zeitg.* No. 307.)

Darstellung der *Flores Benzoës* nach Gauger. Der Verf. bringt 12 Unzen gröblich gestossenes und mit Sand gemengtes Benzoëharz in ein flaches eisernes Gefäss von 2—4 Pfund Inhalt, welches durch heissen Sand erhitzt wird, bedeckt die Oeffnung des Gefässes mit lockerem Fliesspapier, stellt einen Stock hinein, welcher 4—5 horizontale runde Papierscheiben in einiger Entfernung darüber trägt, stülpt dann einen spitzen Hut von doppeltem Papier (innen Fliess- aussen Zuckerpapier) darüber und bindet alles durch einen Faden um den Rand des Gefässes fest. Nach 6—8 Stunden lässt er erkalten, nimmt die Benzoësäure aus dem Hute und von den Papierscheiben weg, erneuert das über die Gefässöffnung gebundene Papier, stellt alles wieder zusammen, und erhitzt nun noch einige Stunden, aber stärker. Es ist zweckmässig, diese Erneuerung des Papiers noch einmal zu wiederholen. — Von dem Producte werden die weissen Krystalle gleich abgesondert, die gefärbten aber zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und nochmals wie oben sublimirt. 12 Unzen guter Benzoë liefern so 10—11 Drachmen beste Benzoësäure. Aus den angewendeten Papieren kann man noch einige Benzoësäure gewinnen. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 219—220.)

Neue Fermentole. Bley hat auf die bekannte Weise aus 22 Pfund frischer *herba Millefolii* 20 Gran *fermentol. Milleſ.*, aus 45 Pfund blühenden *herba Echii vulgaris* 80 Gran *fermentol. Echii*, aus 46 Pfund blühender *herba Urticae* $^1/_2$ Loth *fermentol. Urticae urentis* dargestellt. Die erhaltenen Oele zeigen das allgemeine Verhalten der Fermentole. Das *fermentol. Millefolii* war

weder blau, noch roch es dem *Ol. aeth. Millefolii* ähnlich. (*Arch. d. Pharm. XXX. p.* 167 — 169.)

Benzoësäure in der *Rad. Inulae helenii.* Roettscher fand in einem Topfe, der mit alkoholischem *Extr. inulae* gefüllt gewesen und ziemlich geleert war, eben so an der untern Fläche des Deckels des für dasselbe Extract bestimmten Standgefässes spitzige Krystalle von Benzoësäure. (*Arch. d. Pharm. XXX. p.* 169.)

Analyse eines Blasensteins. Wurzer fand in einem fahlen, blättrigen Steine von unverkennbarem Käsegeruche, der einem siebzehnjährigen Mädchen abgegangen war, 50,2 Harnsäure, 6,0 sauren harns. Kalk mit Natronspuren, 32,2 Blasenschleim, 10,0 Wasser, 0,5 saure, in Aether lösliche thierische Substanz nebst Eisen- und Manganspuren. Den Käsegeruch schreibt W. caprinsaurem Kalke zu. (*Arch. d. Pharm. XXX. S.* 273.)

Verhärtetes *Smegma praeputii*, in Folge einer Phimose angesammelt und äusserlich die bekannten Eigenschaften darbietend, ist von Cl. Marquart und L. Bernard analysirt worden, und enthielt: Cholesterin, Cerebrot (oder diesem sehr ähnliches Fett), ein anderes leicht schmelzbares Fett, Kasein, Eiweiss, ein in Alkohol lösliches, organisch-saures Kalksalz, Chlornatrium, phosphors. und kohlens. Kalk, Magnesia, leimgebende Substanz. (*Arch. d. Pharm. XXX. p.* 274 — 278.)

Gewinnung des Ricinusöls. Nach Siller sät man in Armenien den Ricinus unter die Baumwollsaat. An hoch und kühl gelegenen Orten kommt er nicht vor. Die Samen, deren ganze jährliche Ernte in Armenien etwa 10000 Ctr. preussisch beträgt, werden in kupfernen Pfannen geröstet, dann auf flachen Steinen gerieben, der Brei mit Wasser gekocht und das Oel abgeschöpft. Es beträgt etwa 25 p. c. der Samen und wird zum grössten Theil als Brennöl benutzt. Eine feinere Sorte wird aus den entschälten Samen bereitet. Die Tiflisser Apotheker kaufen die Samen und pressen sie in Schraubenpressen aus. Seit einigen Jahren gewinnt man auf dieselbe Weise auch Ricinusöl in Sarepta, und dieses russische Oel ist so hell gefärbt und rein in Geruch und Geschmack, wie kein armenisches. (*Arch. der Pharm. XXX. S.* 363 — 365.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Nekrolog. Am 3. December starb zu Salzuflen unerwartet an der Gehirnentzündung Hofrath und Ritter Rudolph Brandes, Stifter und Oberdirector des Apothekervereins in Norddeutschland, auch als praktischer Apotheker u. Chemiker und als Schriftsteller gewiss allen unseren Lesern rühmlichst bekannt.

Du Menil's Jubiläum. Hofrath Dr. du Menil zu Wunstorf hat am 8. Septbr. 1842 sein 50jähriges Jubiläum als Apotheker gefeiert. Es ist ihm bei dieser Gelegenheit vom norddeutschen Apothekerverein, dessen Mitdirector er ist, ein silberner Pokal überreicht worden. Die Regierung ernannte ihn zum Oberbergcommissar. Dr. Buchner sen. hat in seinem Repertorium Bd. XXVIII. Heft 2 ein Gratulationsschreiben nebst Biographie des Jubiläums gegeben.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige für Aerzte, Chirurgen etc.

Bei **Weise & Stoppani** in Stuttgart ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Hahn, Dr. W. F., die äusserlichen Heilmittel, ihre Eigenschaften, Wirkungen auf den menschlichen Organismus und Anwendung für praktische Aerzte und Wundärzte. 2te mit einem Anhange vermehrte Auflage. 39½ Bogen. 8. brosch. Preis 1 Rthlr. 22½ Ngr. (1 Rthlr. 18 gGr.) oder 3 fl.

— — Abfassung der Heilformeln, als Anhang für die Besitzer der 1sten Aufl. der äusserl. Heilmittel. 4½ Bog. 8. brosch. Preis 7½ Ngr. (6 gGr.) oder 27 kr.

Die Abfassungen der Heilformeln werden allen Käufern der ersten Auflage von Hahn's Heilmitteln eine sehr willkommene Erscheinung sein.

Anzeige.

In dem **pharmaceutischen Institute zu Jena** beginnen bald nach Ostern 1843 die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Sommersemester. Die Einrichtung dieser seit 14 Jahren ununterbrochen wirksam gewesenen, mit der hiesigen Universität in enger Verbindung stehenden Lehranstalt ist bekannt aus dem sechsten Berichte im Januarstücke des **Archivs der Pharmacie** vom Jahre 1841. Die Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute, welches gegenwärtig 23 Mitglieder zählt, sind möglichst zeitig zu richten an den unterzeichneten Director desselben.

Jena, im December 1842. **Dr. H. Wackenroder,** Hofrath u. Professor.

Hannover, Adolphe, tableau micrométrique pour servir à la comparaison et la réduction des diverses mesures, qui sont employées dans la micrométrie microscopique. 1842. fol. 10 Ngr. (8 gGr.)

zu beziehen von **G. Philipsen** in **Copenhagen** durch **Hinrichs** in **Leipzig.**

Annonce.

Apparate neuester Construction zum Vergolden, Versilbern, Platiniren u. s. w. auf galvanischem Wege mit Anwendung von Zink und Kupfer, und Kochsalz- und Kupfervitriol-Auflösung für 2 Rt., 4 Rt., 6 Rt., auch grössere und kleinere, mit specieller Gebrauchs-Anweisung, ferner besonders zu berechnende Gold-, Silber- und Platin-Auflösung, sowie vergoldete, platinirte und versilberte Abdampfschalen, Kessel, Spatel, Löffel u. s. w., ebenso verbesserte Bunsen'sche Kohlenbatterien verschiedener Grösse liefert.

Die Handlung mit pharmaceutischen, chemischen und physikalischen Apparaten u. s. w. von **Eduard Gressler** zu **Erfurt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

11. Jan. 1843. № 2.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Weitere Untersuchungen über Moder und Fäulniss des Holzes, von HERMANN. — WACKENRODER, über Jodarsen. — Analyse mehrerer ätherischer Oele, von STENHOUSE. — Ueber das Menyanth (*Menyanthin*), von BRANDES. — Ueber Rhabarber, von FR. CALAU, Apotheker in Kiachta, bei der Rhabarberbracke. — Ueber einige Albuminate des Kupferoxyds, von LASSAIGNE.

KL. MITTH. Darstellung der Jodsäure. — Krystall. schwefligs. Kupferoxyd. — Zersetzung der Wasserdämpfe durch Brom. — Darstellung der Essigsäure. — *Potio Riverii.* — Flugbrand. — REITZ's Mittel gegen Scirrhus und Krebs. — *Empl. adhaesivum St. Andreae.* — Benutzung der Flüssigkeit aus Döbereiner'schem Feuerzeuge. — Crotonölpflaster. — Apothekerverein in Norddeutschland. — Buchholz-Gehlen-Trommsdorff'sche Stiftung.

Weitere Untersuchungen über Moder und Fäulniss des Holzes, von HERMANN.

Jene Art der Holzfäulniss unter freiem Zutritte von Luft und Feuchtigkeit, welche man jetzt mit LIEBIG ganz einfach durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von 1 At. Kohlens. und 2 At. W. auf je 2 aufgenommene Sauerstoffatome zu erklären pflegt, nennt der Verf. Humusfäulniss des Holzes.

Die Veränderungen, welche das Holz bei der Humusfäulniss erleidet, sind aber nicht so einfach, sondern im Gegentheil sehr verwickelt und schwierig zu entwirren. Es ist zwar unläugbar u. leicht zu beweisen, dass bei der Fäulniss des Holzes Kohlensäure u. Wasser aus der Mischung desselben austreten; dabei bleibt aber das Volumen der atmosphärischen Luft nicht unverändert, sondern wird je nach den verschiedenen Stadien, welche das Holz bei der Fäulniss durchläuft, bald vermehrt, bald vermindert. Auch hatte man bisher ganz übersehen: dass bei der Fäulniss des Holzes nicht blos Sauerstoffgas, sondern auch Stickgas aus der Luft absorbirt werde; dass dabei Ammoniak entstehe, und endlich, dass dabei nicht blos Humussäure, sondern auch Humusextract und Nitrolin gebildet werden.

Dass bei der Entstehung der Modersubstanzen Stickstoff aus der Luft aufgenommen werde, hat H. schon früher ausgesprochen. MUL-

DER, dem der Stickstoffgehalt vieler dieser Substanzen ebenfalls nicht entgangen ist, glaubt, dass er von Ammoniak herrühre, dass dieselben aus der Luft aufgenommen hätten. Um aber den Umstand zu erklären, dass dieser Ammoniakgehalt der Modersäuren weder durch Alkalien noch durch Säuren entfernt werden könne, stellt MULDER die Hypothese auf, dass die Modersubstanzen eine so grosse Anziehung zum Ammoniak besässen, dass ein gewisser Antheil desselben durch kein Mittel daraus entfernt werden könne.

Zu Begründung seiner Ansicht stellte H. folgende Versuche an.

a) Versuch über die Veränderungen, welche frisches Holz bei seiner Fäulniss in der Mischung der atmosphärischen Luft hervorbringt. Man wählte zu diesem Versuche ein Stück Holz aus, welches man aus einem Stück angefaulten Holzes auf die Weise ausgeschnitten hatte, dass der grösste Theil der Probe noch aus frischem Holze bestand und nur die äusseren Begrenzungen verfault waren.

28 Raumtheile dieses Holzes wurden, angefeuchtet, mit 262 Raumtheilen atmosphärischer Luft über Quecksilber 10 Tage lang bei einer Temperatur von 19° R. in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit entfernte man das Holz. Die rückständige Luft enthielt viel Kohlensäure; ihr Volumen war jedoch genau so gross als zuvor, nämlich 262 Raumtheile. Wenn man jedoch bedenkt, dass das Holz im befeuchteten Zustande mit dieser Luft in Berührung gestanden hatte, so ist es unläugbar, dass diese Feuchtigkeit eine gewisse Menge von Kohlensäure verschluckt haben musste, die mit dem Holze entfernt worden war. H. schätzt das Volumen dieser Kohlensäure auf 13 Raumtheile. Jene rückständigen 262 Raumtheile Luft zerfielen bei der Analyse in 40 Raumtheile Kohlensäure, 194 Raumth. Stickgas und 28 Raumtheile Sauerstoffgas.

Da nun die ursprünglich angewandten 262 Raumtheile atmosphärischer Luft bestanden aus 207 Raumtheilen Stickgas und 55 Raumtheilen Sauerstoffgas, aber nach 10tägiger Berührung mit 28 Raumtheilen faulendem Holze nur noch übrig blieben 194 Raumth. Stickgas und 28 Raumtheile Sauerstoffgas, so folgt, dass 207 — 194 = 13 Raumth. Stickgas und 55 — 28 = 27 Raumth. Sauerstoffgas von dem faulenden Holze assimilirt und dagegen durch 40 Raumth. plus denjenigen 13 Raumth., die mit der Feuchtigkeit des Holzes entfernt worden waren, mithin durch 53 Raumth. Kohlensäure ersetzt worden waren.

Bei der Fäulniss von frischem Holze werden also

1 Raumtheil Stickgas und
2,0 — Sauerstoffgas

aus der Luft aufgenommen und durch 4 Raumtheile Kohlens. ersetzt.

b) Versuch über die Veränderungen, welche *faules* Holz in der Mischung der atmosphärischen Luft hervorbringt. Wenn man mit atmosphärischer Luft nicht frisches, sondern vollständig verfaultes Holz, welches aber noch Nitrolin enthalten muss, in Berührung bringt, so erhält man folgende Resultate:

21 Raumtheile faules Holz wurden mit 186,3 Raumth. atmosphärischer Luft 5 Tage lang bei einer Temperatur von 15½° R. in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit betrug das Volumen der rückständigen Luft nur noch 182 Raumth. Diese zerfielen in:

143,7	Raumth.	Stickstoffgas,
11,3	—	Sauerstoffgas und
27,0	—	Kohlensäure
182,0	Raumtheile.	

Obige 186,3 Raumtheile atmosphärischer Luft bestanden dagegen aus:

147,2	Stickstoffgas,
39,1	Sauerstoffgas
186,3	Raumtheile.

Es waren mithin von dem faulen Holze assimilirt worden: 147,2 — 143,7 = 3,5 Stickstoff und 39,1 — 11,3 = 27,8 Sauerstoff und ersetzt worden durch 27,0 Kohlensäure.

Dass bei der Fäulniss des Holzes Ammoniak gebildet werde, schliesst H. aus dem Umstande, dass alles faule Holz und viele Arten von Torf, die er zu prüfen Gelegenheit hatte, Ammoniak enthielten. Man kann sich übrigens leicht von dem Ammoniakgehalte dieser Substanzen überzeugen, wenn man dieselben mit etwas Aetzlauge befeuchtet und dann einen in Salzsäure getauchten Glasstab in ihre Nähe bringt. Es entstehen dabei gewöhnlich weisse Nebel von Salmiak. Auch enthalten Quellwässer, welche mit moderhaltigen Erdschichten oder mit Torf in Berührung kämen, gewöhnlich Ammoniak.

Da oben nachgewiesen wurde, dass Holz bei seiner Fäulniss Stickstoffgas aus der atmosphärischen Luft aufnimmt und sich damit zu Nitrolin umbildet, so ist auch die Annahme gerechtfertigt, dass sich jenes Ammoniak bei der weiter fortschreitenden Fäulniss aus dem Nitrolin ganz eben so erzeugt, wie es sich bei der Fäulniss jeder andern stickstoffhaltigen organischen Substanz bildet. Bei der wichtigen Rolle, welche das Ammoniak bei der Vegetation spielt, ist es übrigens dem so weise eingerichteten Haushalte der Natur ganz angemessen, da Ammoniak reichlich entstehen zu lassen, wo es zur Erhaltung und Beförderung des Lebens von Pflanzen, und durch diese auch von Thieren, so nothwendig ist; deshalb verband die Natur gleichzeitig Humusbildung mit Ammoniakerzeugung.

Die Quantität des in dem faulen Holze und im Torfe enthaltenen Ammoniaks ist übrigens sehr verschieden, je nachdem die Humusbildung weiter fortgeschritten ist, oder je nachdem das Ammoniak gegen andere in dem mit den Modersubstanzen in Berührung gekommenen Wasser enthaltenen Basen ausgetauscht worden war. Als Maximum fand H. im faulen Holze 1 pCt. von seinem Gewichte Ammoniak.

Bisher nahm man an, dass faules Holz nur Humussäure enthalte, doch H. hat schon bei Gelegenheit der Untersuchungen über den Moder nachgewiesen, dass sich darin drei verschiedene organische Substanzen vorfinden, nämlich Nitrolin, Holzhumussäure und Humusextract.

Seitdem hat H. noch eine andere Art von Nitrolin gefunden, welche viel weniger Stickstoff enthält und welche die häufiger vorkommende Art ist. Dieses Nitrolin bestand aus:

C	57,1	32 =	2422,4	57,01
H	6,0	36 =	249,6	5,87
N	4,0	2 =	177,0	4,16
O	32,9	14 =	1400,0	32,96
	100,0		4249,0	100,00

Frisch verfaultes Holz fand H. zusammengesetzt aus:

Nitrolin	61,0
Holzhumussäure	21,0
Humusextract	17,5
Ammoniak	0,5
	100,0

Faules Holz, in dem die Humusbildung weiter vorgeschritten war, bestand aus:

Nitrolin	18,875
Holzhumussäure	53,625
Humusextract	26,500
Ammoniak	1,000
	100,000

H. schliesst aus diesen Thatsachen, dass bei der Fäulniss des Holzes zwei ganz verschiedene Processe unterschieden werden müssen, nämlich die Nitrolinbildung und die Holzhumusbildung, wobei letztere der ersteren nachfolgt und Holzhumus den Inbegriff aller in Alkalien löslichen Theile des faulen Holzes bezeichnet. — Dass aus 1 Atom Holz = $C_{36} H_{44} O_{22}$ (nach Liebig) unter Absorption von 4 O u. 2 N entstehen können 4 At. Wasser, 4 At. Kohlens. und 1 Atom Nitrolin der oben erwähnten Art, ist ohne Weiteres klar. Aus diesem Nitrolin kann nun, wie die mitgetheilten Analysen faulen Holzes zeigen, sehr verschiedener Holzhumus entstehen. Der Holzhumus der ersten Analyse entspricht unter Zugrundelegung der Atomgewichte 9208,6 für Holzhumussäure und 4221,4 für Humusextract einer Verbindung von 1 At. Holzhumussäure, 2 At. Humusextract und 1 At. Ammoniak; der zweite Holzhumus enthält gleiche Atome aller drei Stoffe. Im ersten Falle würden 5, im zweiten 4 Atome Nitrolin durch Absorption von 58 und resp. 56 O und 3 N diese Resultate liefern können. In dem Versuche fand sich die Absorption des Stickstoffs zu $3\frac{1}{2}$ Vol. auf 27,8 Vol. Sauerstoff, also nahe doppelt so gross, als hier verlangt wird. Wahrscheinlich bildet sich also bei dieser Nitrolinzersetzung viel mehr Ammoniak, etwa 3 Atome, wovon 2 wegdunsten und nur eines beim Holzhumus bleibt. Es würden dann für den ersten Fall aus 5 At. Nitrolin, 52 O und 7 N entstehen 1 At. Holzhumussäure ($C_{70} H_{70} O_{28} N_7$), 2 At. Humusextract ($C_{32} H_{32} O_{14} N_2$), 3 At. Ammoniak, 26 Kohlens. und 14 Wasser; für den zweiten aus 4 Nitrolin, 50 O und 7 N 1 Holzhumuss., 1 Humusextract, 3 Ammoniak, 26 Kohlens. und 12 Wasser.

Vergleicht man die aus den Analysen des Tschornasems vom Verf. sich ergebenden Bestandtheile des Ackerhumus mit dem Holzhumus, so findet man, dass sich die Holzhumussäure unter Aufnahme von O und N und Bildung von Wasser in Humusquells. und Torfsatzsäure, letztere aber wieder weiter in Torfquellsäure verwandeln kann. Bei dieser Ackerhumusbildung wirken gewiss die durch Verwitterung der Gebirgserden frei werdenden Basen disponirend mit. So wäre eine ununterbrochene Kette von Holz durch Nitrolin, Holzhumus, Gartenerde, in Ackererde nachgewiesen. Bei Cultivirung der Ackererde ohne Düngung müssen sich allmälig die löslichen Theile, Humusextract und Quellsäuren, vermindern, die Torfsatzsäure dagegen anhäufen.

Der Verf. hat auch noch den Humus des Torfs und der Braunkohlen aus der Umgegend von Moskau untersucht. Er fand in zwei Sorten von Torf:

	1.	2.
Moderkohle, Nitrolin, Pflanzenreste	77,50	80,0
Holzhumussäure	17,00	—
Humusextract,	4,00	—
Torfquellsäure, Anitrokrensäure	Spuren	1,0
Torfsatzsäure, Anitrosatzsäure	—	17,0
Ammoniak	0,25	—
Asche	1,25	2,0

Eine dritte Torfsorte enthielt einen Humus von der Zusammensetzung des Ackerhumus.

Der in Alkalien lösliche Theil der Braunkohle von Moskau ist nur sehr gering und besteht meist aus Torfsatzsäure; der in Alkalien unlösliche Theil einer Braunkohle von glänzendem Bruche bestand nach Abzug von $2^1/_2$ p. c. Asche aus 62,8 C, 4,9 H und 32,3 O mit Spuren von N. (*Journ. f. pr. Chem. XXVII. S.* 165—177.)

Wackenroder, über Jodarsen.

Wackenroder hat einige Versuche über die gegen Scirrhus empfohlene reine Jodarsenflüssigkeit, ohne Quecksilber, anstellen lassen. Da das *Cobaltum officinale* in der Regel nicht rein ist von fremden Metallen, so wurde zuvörderst eine hinreichende Menge desselben über einer Spiritusflamme sublimirt in einer knieförmig gebogenen Glasröhre. Von dem feinzerriebenen sublimirten Arsen wurde genau 1 Gran nebst 6 Gran reinem Jod in einer Digerirflasche mit etwa 2 Drachmen W. übergossen. Die Menge des Jods übersteigt hier um $^1/_6$ das stöchiometrische Verhältniss zur Bildung von $As_2 J_6$;

dieser Ueberschuss soll aber zur vollständigen Auflösung des Arsens während der etwa 1 Stunde lang fortgesetzten gelinden Digestion dienen. Die von überschüssigem Jod bräunlich gefärbte Auflösung wurde nun in einer kleinen Porzellanschale äusserst gelinde abgedampft, bis ein krystallinisches, hell mennigrothes Salz hinterblieb. Das Abdampfen muss mit grosser Vorsicht geschehen, um nicht neben freiem Jod auch Arsensuperjodür in weissen Dämpfen zu verflüchtigen. So wie der Rückstand fest zu werden beginnt, darf man kaum eine Temperatur über 30° C. anwenden, wozu dann die von W. bereits empfohlene und beschriebene Oellampe sich sehr gut eignet. Man thut am besten, die letzten Reste der Feuchtigkeit und des freien Jods bei mittlerer Temperatur freiwillig verdampfen zu lassen, während man die Schale mit einer Glastafel lose bedeckt. Während des Abdampfens pflegen sich weisse, glänzende Krystallschuppen aus der Flüssigkeit abzusondern, die aber in dem eingetrockneten Salze nicht mehr zu bemerken sind. Sie bilden sich auch, wenn man das nicht völlig eingetrocknete Salz auf einem Filtrum mit wenig Wasser auswäscht. Nach Plisson bestehen sie aus arseniger Säure, Arsenjodür und Wasser.

Das eingetrocknete mennigrothe Salz in 6 Unzen reinem Wasser aufgelöst, bildet eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, die in Berührung mit der Luft unverändert bleibt. In Einer Drachme derselben ist $^1/_{48}$ Gran Arsenmetall und $^5/_{48}$ oder fast $^1/_{10}$ Gran Jod enthalten.

Dieser *Liquor superjodureti Arsenici* reagirt stark sauer. Kalkwasser, so wie auch Chlorcalcium mit Ammoniak bringen, der Verdünnung wegen, kaum eine Veränderung darin hervor. Dagegen bewirkt Chlorcalcium nebst Kalkwasser einen starken Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Kupfervitriol nebst etwas Kali zeigt das Arsen nicht deutlich an. Schwefelwasserstoffgas erzeugt sogleich eine starke Fällung von Arsensupersulfür ($As_2 J_3$); hingegen pflegt Schwefelwasserstoffwasser erst eine Färbung und Fällung in der Flüssigkeit zu erregen, wenn man einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Essigsaures Bleioxyd bildet einen copiösen eigelben Niederschlag von Jodblei, und salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen gelblichweissen von Jodsilber. Weder pulveriges, noch gekochtes Amylum wird von der Flüssigkeit gebläuet, auch dann nicht, wenn man Schwefelsäure, aber wohl, wenn man concentrirte Salpetersäure hinzufügt. Schon die Farblosigkeit der Lösung zeigt die Abwesenheit des freien Jods, und da sich die Flüssigkeit an der Luft nicht färbt, so darf man annehmen, dass sie das Jodarsen in unverändertem Zustande enthalte. Eine Absorption von Sauerstoff aus der Atmosphäre findet deshalb nicht Statt, weil, wenn man den an der Luft gestandenen Liquor mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt, und den Niederschlag von Jodsilber durch ein Filtrum getrennt hat, die stark saure Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak nur einen rein eigelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd giebt. (*Arch. der Ph.* XXXII. S. 80—84.)

Analyse mehrerer ätherischer Oele, von Stenhouse *.

Lorbeerterpentinöl (*Laurel turpentine*) nennt der Verf. ein vor mehreren Jahren von Démerara unter dem Namen Lorbeeröl in den Handel gebrachtes Oel, welches Cautchouc gut auflöst und wahrscheinlich einer Pinusart seinen Ursprung verdankt. Es ist durchsichtig, gelblich, riecht etwas angenehmer als Terpentinöl, hat ein spec. Gew. = 0,864 bei 13°,3 C. Es enthält eine Spur einer Silbersalze reducirenden Säure. Bei Destillation mit W. geht es farblos über, und hinterlässt etwas Harz. Das destillirte und durch Chlorcalcium entwässerte Oel fängt bei 149—150° C an zu sieden, der Siedepunkt stieg aber bald auf 163° C. Die erste Portion that man bei Seite, die zweite enthielt 88,5 C, 11,5 H, die dritte 88,3 C, 11,6 H. Das Oel ist also = $C_5 H_8$, besteht aber aus zwei oder mehreren isomerischen Oelen.

Ysopöl. Das durch Destillation des Ysops mit W. erhaltene Oel hat den Geruch der Pflanze, ist farblos, wird aber an der Luft gelblich und harzig, ist leichter als W., neutral, fängt bei 142° C an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber bis 163°, wo es sich färbt. Die bei 142°, 149°, und 163° übergegangenen Oele enthielten:

C	84,18	81,29	80,31
H	11,05	10,95	10,45
O	4,82	7,76	9,24

so dass also, wie gewöhnlich, die sauerstoffreichsten Antheile zuletzt übergingen. Durch Behandlung mit schmelzendem Kali wurde zwar die Menge des sauerstoffhaltigen Oeles verringert, aber es gelang nicht, einen reinen Kohlenwasserstoff zu isoliren.

Asafoetidaöl. 1 Ø. Asafoetida giebt bei Destillation mit W. etwa 1/3 Unze ätherisches Oel, von gelblicher Farbe, mildem, später scharfem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,942, welches an der Luft harzig wird. Bei Rectification des Oeles über Chlorcalcium im Oelbade stieg der Siedepunkt von 163° C. auf 188°. Man fing das Oel in 3 Portionen auf und analysirte diese. Der Schwefelgehalt wurde bestimmt, indem man die Dämpfe über ein glühendes Gemenge von Salpeter und kohlens. Baryt leitete. Die analytischen Resultate sind folgende:

	Bei 163° C.		172° C.		188° C.	
C	66,16	65,78	62,54	62,60	58,42	58,03
H	9,83	9,64	9,45	9,05	9,12	9,09
S	22,98	22,54	20,12	19,99	16,88	15,74
O	1,03	2,04	7,89	8,36	15,58	17,14

* Der Verf. hat auch den durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol und öfteres Umkrystallisiren aus Aether von dem anhängenden fremden Oele gereinigten, bei 49° C. schmelzenden Wallrath analysirt und im Mittel 79,7 C, 13,2 H, 7,1 O gefunden, was mit Smith sehr nahe übereinstimmt. Fettsäure enthielten die trockenen Destillationsproducte auch nicht.

Also auch ein Gemenge mehrerer Oele, die wahrscheinlich z. Theil blos aus C, H und S bestehen. Kali war nicht im Stande, den ganzen Schwefelgehalt zu entfernen. Das Oel fällt Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze schwarz, erwärmt sich mit Quecksilberoxyd und verwandelt dieses in eine grünlichgelbe Masse. Mit Sublimat giebt es einen weissen, in W., Alkohol u. Aether unlöslichen, in Salpetersäure löslichen, bei Behandlung mit Kali Quecksilberoxydul gebenden Niederschlag. Das Oel löst Jod ruhig auf, wird von concentrirter Schwefels. geröthet und verkohlt, von Salpeters. unter Entwicklung von Stickstoffoxyd heftig verharzt, in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure enthalten. Mit Ammoniak verbindet sich das Oel nicht, auch wässrige sowohl als alkoholische Kalilauge wirken nur wenig ein. (*Lond. and Edinb. phil. Magaz.* 1842. *April* 271—278.)

Ueber das Menyanth (*Menyanthin*), von Brandes.

Die der Darstellung des Manyanthins sich entgegenstellenden Haupthindernisse sind die Anwesenheit von Farbstoff, Zucker und von in Weingeist löslichen organischen Salzen; zugleich scheint sich das M. durch anhaltende Erhitzung leicht zu verändern. Folgende Methode führt zum Ziele. Man bereite sich mit Alkohol von 70—75 p. c. durch Deplacement, Maceration oder aus dem Safte einen weingeistigen Auszug des Krautes, destillire den Alkohol ab, filtrire den wässrigen Rückstand, lasse ihn mit etwas Hefe zu Entfernung des Zuckers gähren und setze nach Beendigung der Gährung per *U.* Kraut 2 Unzen in W. angerührtes Bleioxydhydrat zu. Unter öfterem Umrühren wird letzteres gelb und die Flüssigkeit erscheint nur noch schwach gelb, grünlich schillernd. Man filtrirt nun, entfernt den Bleiüberschuss, filtrirt abermals, und dampft bei mässiger Wärme (bei 60° tritt schon Braunfärbung ein) zur Extractdicke ab. Das Extract übergiesst man mit Alkohol von 95 p. c., lässt es einige Tage damit stehen, scheidet dann die bräunlichgelbe Lösung ab, schüttelt sie mit Thierkohle, filtrirt und entfernt endlich den Alkohol durch Abdampfen über Schwefelsäure, da durch Destillation eine Bräunung entsteht. Die erhaltene weingelbe syrupdicke Masse löst sich zwar in wenig W. klar auf, durch mehr W. entsteht aber eine weissliche Abscheidung, die sich zu ölig-harzigen Tröpfchen vereinigt. Man scheidet auch diese ab und verdampft dann im Vacuo. Jetzt erhält man eine gelblichweisse, theils krystallinisch-körnige, theils amorphe Masse.

Dieses Menyanthin schmeckt rein bitter, bräunt sich durch Erwärmung sehr schnell unter Sauerstoffabsorption, zersetzt sich in der Hitze wie alle Bitterstoffe mit Hinterlassung von etwas Kalk, löst sich leicht in Alkohol, alkoholhaltigem Aether und Wasser, nicht in reinem Aether. Die wässrige Lösung erleidet von fixen Alkalien eine Trübung wegen der Kalksalze, wird von Ammoniak, Chlorbaryum, essigsaurem Blei nicht verändert, von Zinnchlorür und Gallustinctur

schwach getrübt, von Platinchlorid unbedeutend gelblich, von salpetersaurem Silber schwach weiss, von Quecksilbersalzen und schwefels. Kupferoxyd weiss, von schwefels. Eisenoxydul gelblichweiss gefällt. Letzterer Niederschlag verhält sich wie schwefels. Kalk. Das Menyanth verbindet sich also mit Metalloxyden nicht.

Das *Extractum Trifolii* würde also am besten durch Bereitung eines alkoholischen Extracts durch Deplacement und nochmalige Extrahirung dieses ersten Products mit starkem Alkohol darzustellen sein. Ein Menyanthin für den Gebrauch würde man durch Behandlung des spirituösen Auszugs mit Bleioxydhydrat, Entfernen des Bleis aus der Flüssigkeit, Filtriren, Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Abdampfen bei mässiger Wärme erhalten.

Den Zucker des Fieberklees erhält man, wenn man den Bleiniederschlag durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupsdicke einengt, den Rückstand mit Alkohol von 90 p. c. auskocht, das Ungelöste mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung nach Abstumpfung ihrer sauren Reaction durch etwas Ammoniak verdunstet, die gefärbten Krystalle wieder in Wasser löst, mit Thierkohle behandelt und abermals krystallisirt. Man erhält jetzt rein weisse, rhomboëdrische Zuckerkrystalle, welche sich wie Rohrzucker verhalten und nur Spuren von Kalk, Schwefels. und Salzs. enthalten. (*Arch. der Pharm. XXX. p.* 153—159.)

Ueber Rhabarber, von Fr. Calau, Apotheker in Kiàchta bei der Rhabarberbracke.

Der allgemeine Gebrauch der bucharischen* Rhabarber, sowohl in Europa als auch in den übrigen Welttheilen, hatte seit jeher die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf diess Arzneimittel gezogen und schon viele haben sich bemüht, genauere Kenntnisse von der Herstammung desselben, seinem Eintausch in Kiàchta und seiner Anwendung in den, unter chinesischer Botmässigkeit stehenden, Gebieten zu verschaffen. Alles, was bisher über die Rhabarberpflanze hinsichtlich ihrer Abstammung bekannt gemacht wurde, ist mangelhaft und zum Theil falsch; alle Aufopferungen, einer ächten Pflanze oder wenigstens ihrer Samen habhaft zu werden, waren vergebens. Auch dem Verf. ist es noch nicht gelungen, ein getrocknetes Exemplar der ächt-

* Die schon seit lange gebräuchliche Benennung „bucharische Rhabarber" könnte leicht Veranlassung dazu geben, den Ursprung dieser Wurzel in der Bucharei zu suchen; dieselbe rührt aber daher, dass seit mehr als einem Jahrhunderte einige bucharische Familien die Lieferanten der Rhabarber an die russische Krone sind. Besser ist der Name chinesisch-russische Rhabarber. Auch ist man im Handel daran gewöhnt, unter dem Namen „bucharische Rhabarber" eine Sorte zu verstehen, die keiner gesetzlichen Bracke unterlag und daher viele faule Stücke enthält.

ten Rhabarberpflanze oder deren Samen zu erhalten. Ein strenges Verbot der chinesischen Regierung, welche befürchtet, dass die Rhabarber zu uns verpflanzt werden könnte, und der Handel damit alsdann vielleicht gänzlich aufhören würde, ist ein Umstand, der alle Bemühungen, die Sache zu ergründen, bisher scheitern machte. Diess hat den Verf. indess nicht abgeschreckt, seine gegenwärtige Stellung dazu zu benutzen, um von den Bucharen, welche sich mit dem Transporte und der Ablieferung der Rhabarber am hiesigen Orte befassen, Nachrichten über das Herkommen und die Behandlungsweise dieser Wurzel einzuziehen, nach den Ursachen der Fäulniss derselben beim Trocknen an den Orten der Einsammlung zu forschen, durch eigne Beobachtungen an der schon getrockneten Rhabarber zu ergründen und darnach einige Verbesserungen in der Art der Bracke dieses Arzneimittels zu veranlassen.

Die von den Bucharen nach Sibirien gebrachte Rhabarber wächst wild in der chinesischen Tartarei, vorzüglich in der Provinz Gansun, auf Bergen, Steppen und Wiesen, und wird im Sommer, grösstentheils von sechsjährigen Gewächsen, eingesammelt*. Sobald die Wurzel ausgegraben ist, wird sie an Ort und Stelle durch Abspülen mit Wasser von den anhängenden erdigen Theilen befreit, geschält, in der Mitte durchbohrt und, auf Fäden gereiht, in der Sonnenhitze getrocknet. Im Herbste wird alle in der Provinz gesammelte trockene Rhabarber nach der Stadt Sinin (dem Wohnorte der Lieferanten) gebracht, in Säcke, die aus Pferdehaaren gewebt sind, etwa zu 200 ℔. verpackt, auf Kameele geladen und über Mongolien nach Kiächta, Canton, Macao und zum Theil auch nach Pe-king gebracht. Alle bucharische Rhabarber, die nach Kiächta kommt, unterliegt daselbst, den Verordnungen der russischen Regierung gemäss, einer Prüfung, wozu der Kaiserl. russische Medicinalrath eine besondere Instruction gegeben hat. Die Bracke findet Statt: für die von russischen Kaufleuten eingetauschte Rhabarber im Kiächtaschen Zollamte, für die von der Krone eingetauschte in einem besonders dazu eingerichteten Hause an der chinesischen Grenze.

Bei dieser Bracke ist hauptsächlich Folgendes zu beachten:
a) das Auslesen von Stücken, die von abgestorbenen Gewächsen her-

---

* Die Berge in der Tartarei sind meist trocken und unfruchtbar. Die auf denselben wachsende Rhabarberpflanze gedeiht nur kümmerlich und die daselbst eingesammelte Wurzel ist daher von der auf niedrigem Boden gegrabenen in mancher Hinsicht verschieden: sie hat zwar dieselbe innere Structur, ist aber bedeutend kleiner, hat im Innern dunklere Adern und unregelmässige, der Länge nach laufende Höhlungen, die wahrscheinlich von der spärlichen Nahrung und der rauheren Temperatur herrühren, soll dessen ungeachtet von den Bucharen der auf niedrigem Boden wachsenden, in Hinsicht der Wirksamkeit, vorgezogen werden. Unter der Aufsicht der Aerzte hat der Verf. vergleichende Versuche angestellt, jedoch keinen Unterschied in der Wirkung dieser verschiedenen Sorten wahrnehmen können.

stammen und daher porös, grau von Farbe sind und, ausser Faserstoff und kleesaurem Kalk, nur wenig von den übrigen Bestandtheilen der Rhabarber besitzen.

b) Das Auslesen von Stücken, die klein, d. h. von jungen Pflanzen, eingesammelt und daher blass von Farbe und kraftlos sind.

c) Das Auslesen von Wurzeln anderer Gewächse, die zufällig oder absichtlich der Rhabarber beigemengt sein sollten.

d) Das Beschneiden der Rhabarber. Diess findet Statt: erstens, um die an einigen Stücken noch zurückgebliebene Rinde und den Wurzelhals zu entfernen*, und zweitens, um die Wurzel von den, durch den Schweiss der Kameele während des Transports verunreinigten Stellen auf der Oberfläche derselben zu säubern.

e) Das Durchbohren aller Stücke ohne Ausnahme und die Untersuchung der innern Beschaffenheit derselben. Diese Untersuchung ist unumgänglich nöthig, da viele Stücke, in Folge des schnellen Trocknens an der Sonne, von aussen Farbe, Geruch und Geschmack einer guten Wurzel haben, inwendig jedoch verdorben sind**. Diess Verderben im Innern der Wurzel ist hauptsächlich in eiförmigen, walzenförmigen und kugelrunden Stücken anzutreffen, die flachen oder halbrunden dagegen sind nur selten faul. Die Fäulniss äussert sich in Form schwarzer Kügelchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes, die sich später nach der Grösse der Stücke und der davon abhängenden Quantität von Feuchtigkeit in denselben vergrössern, vermehren, und zuletzt zu einer einfarbigen, dunkelbraungrünen Masse ineinanderfliessen. Diese Masse hat in den walzenförmigen, kugelrunden und hufähnlichen Stücken die Form eines Eies, in den flachen hingegen bildet die Fäulniss der Länge und Breite nach gleichlaufende Schichten, wovon man in verschiedenen Stücken, je nach der Dicke derselben, eine, zwei bis drei antrifft. Da in den runden, walzenförmigen und hufähnlichen Stücken die Fäulniss sich nicht immer in der Mitte, sondern oft an der Seite oder an einem der Enden befindet, folglich das Durchbohren derselben zu keinem richtigen Resultate führen würde, so ist vorgeschrieben, solche Stücke in zwei Theile zu zerschlagen, um sich durch

---

* Anfänglich wurde die Rhabarber von den Bucharen ungeschält geliefert, später aber sahen diese selbst ein, dass ihnen der weite Transport der Wurzel billiger zu stehen kommen müsste, wenn sie dieselbe schon gereinigt verladen würden; sie fingen daher an, dieselbe an Ort und Stelle zu schälen und des bequemeren Trocknens wegen die grösseren Wurzeln in zwei, drei bis vier Theile zu zerschneiden. Das Schälen der Wurzeln an Ort und Stelle wird jedoch nur unvollkommen bewerkstelligt, daher das Nachschälen in Kiächta unumgänglich nöthig ist.

** Das Verderben der Rhabarberwurzel möchte wohl nicht blos eine Folge des schnellen Trocknens derselben sein, vielmehr liesse sich annehmen, dass die faulen Wurzeln schon im Leben verdorben, d. h. kernfaul waren.

die Untersuchung beider Hälften von der Güte der Wurzel zu überzeugen.

f). Das Nachtrocknen von Wurzeln, die etwa noch feucht sein sollten. Da die von der Krone in Kiàchta eingetauschte Rhabarber nach dem europäischen Russland nicht unter einer Quantität von 1000 Pud oder 40,000 Ø. versandt werden darf, so werden die für gut befundenen Wurzeln nach Beendigung der Bracke in Säcke gepackt und in Räumen, zu denen die atmosphärische Luft freien Zutritt hat, so lange aufbewahrt, bis sich ein solches Quantum angesammelt hat; alsdann wird die Rhabarber in Kisten, welche 4 bis 5 Pud aufnehmen können, verpackt. Die Kisten werden mit Leinwand überzogen, von aussen verharzt, darauf in Thierhäute genäht und, nachdem die Jahreszahl der Annahme der Wurzel darauf bemerkt worden ist, nach Moskwa transportirt. Der Hauptgrund des Aufbewahrens der Rhabarber unter Luftzutritt ist die grosse Neigung derselben, Feuchtigkeit anzuziehen, welche die Bracke und das Verpacken dieser Wurzel sehr erschwert. Es ist erwiesen, dass die staubig trockene Rhabarber drei Tage vor dem Regenwetter feucht und weich wird, beim Eintreten trockenen Wetters aber von selbst wieder in den trockenen Zustand übergeht; ebenfalls ist erwiesen, dass die Rhabarber nur unter Zutritt der Luft Jahre lang unverändert bleibt, dahingegen dieselbe, wenn sie hermetisch verpackt ist, mit der Zeit ihre Farbe verändert und ihren eigenthümlichen Geruch verliert. Das Verpacken der Wurzeln in Kisten und das Verharzen derselben ist demnach nur eine Vorsichtsmaassregel, die von Seiten der russischen Regierung getroffen wird, damit die Rhabarber, welche im Winter aus Kiàchta nach Moskwa abgefertigt wird und daselbst gewöhnlich erst im nächsten Frühjahre ankommt, nicht unterwegs durch Regengüsse und bei dem Transportiren über Flüsse, die im Frühjahre aus ihren Ufern treten, nass werde. Der Eintausch der Rhabarber von Seiten der russischen Regierung geschieht zu Folge eines Contracts, den diese mit den Bucharen in Kiàchta gewöhnlich auf zehn Jahre abschliesst und welcher von der chinesischen Regierung bestätigt sein muss. Laut dieses Contracts sind die Bucharen verpflichtet, der russischen Krone jährlich eine bestimmte, gleiche Quantität Rhabarber für eine festgesetzte Quantität Waare von bestimmter Qualität zu liefern, alle Rhabarber, die für schlecht oder falsch befunden wird, unentgeltlich abzutreten und das Verbrennen derselben von Seiten der russischen Regierung zu dulden.

Die bucharische Rhabarber wird von den Mongolen, Mandschuren und vorzüglich von den Bucharen als Universalheilmittel gebraucht. Die Art der innerlichen Anwendung derselben gleicht der unsrigen, und in dieser Hinsicht ist blos zu bemerken, dass sie von den angeführten Nationen nur in sehr kleinen Gaben und stets mit mineralischen Körpern gemengt, gegeben wird. Aeusserlich wird die Rhabarber gegen Zahnschmerzen, von Caries herrührend, und gegen Wunden und Geschwüre aller Art, sowohl bei Menschen, als auch häufig

in der Thierarzneikunde, als kühlendes, trocknendes und zusammenziehendes Mittel angewandt. In China wird eine andere Sorte Rhabarber der bucharischen vorgezogen; es ist diess die in der chinesischen Provinz Si-tschu-an wildwachsende und gepflanzte Rhabarber, die den Beinamen der Provinz trägt, nur in eirunden und walzenförmigen Stücken von 2—3 Zoll Länge und 1—1½ Zoll Dicke vorkommt, blasser von Farbe und schwächer von Geruch ist. Die Chinesen schreiben der bucharischen Rhabarber eine in den meisten Fällen schädliche, drastische Eigenschaft zu, daher sie die si-tschu-anische derselben vorziehen und die bucharische nur in seltenen Fällen und in sehr kleinen Gaben reichen. (*Gauger's Repertor.* 1842. *S.* 452—457.)

Ueber einige Albuminate des Kupferoxyds, von Lassaigne.

Albuminat von Kupferoxyd und Kali. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Kupferoxydhydrat mit einer wässrigen Eiweisslösung anrührt und schwache Kalilauge zugiesst. Es entsteht eine violette Auflösung. Durch Abdampfen und Trocknen im Vacuo erhält man violette Blätter, welche an der Luft feucht und weich werden, in Wasser aufquellen und sich allmälig ganz auflösen. Die Lösung hat keinen Geschmack. Die Verbindung verändert sich oder coagulirt nicht bei 100°, nur durch längeres Kochen setzt die Lösung Kupferoxydulhydrat ab. Durch alle Mineralsäuren und viele Pflanzensäuren wird die Verbindung entfärbt und das Eiweiss in Flocken abgeschieden. Schwefelwasserstoff bewirkt Bildung von Schwefelkupfer, welches aber mit brauner Farbe im Eiweiss und Schwefelkalium gelöst bleibt. Fügt man nach Abscheidung des Eiweiss durch eine Säure Alkalin zu, so löst sich das Eiweiss wieder auf. Eine Analyse der Verbindung ergab 89,4 Eiweiss, 7,56 Kali, 3,04 Kupferoxyd.

Andere Doppelalbuminate. Nimmt man statt Kali Kalk- oder Barytwasser, so entstehen ganz ähnliche Verbindungen, die Kalk und Baryt statt des Kali enthalten, und nur etwas andere Färbung haben.

Magnesia giebt nur eine unlösliche, hell lilafarbige Verbindung.

Neutrales und saures kohlensaures Kali und Natron machen das einfache Kupferoxydalbuminat auflöslich, nicht so schwefelsaures und borsaures Kali oder Natron.

Durch Maceration in Salpeterlösung auflöslich gemachtes Fibrin verhält sich unter obigen Umständen ganz wie Eiweissauflösung. Aber auch Leim löst unter dem Einflusse von Kali das Kupferoxydhydrat zu einer dunkelblauen, der oben beschriebenen sehr ähnlichen Verbindung auf. (*Comptes rendus* 1842. *pr. sem. p.* 529.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung der Jodsäure. Bourson empfiehlt 1 Th. Jod mit 4 Th. concentrirtester Salpeters. ($=N_2O_5, H_2O$) unter gelinder Erwärmung zu behandeln, wobei der Jodverlust sehr gering ist. Die Säure bildet sich in kleinen weissen Körnern; raucht man diese mit der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne ab u. lässt sie dann bei 15° C. an der Luft stehen, so zerfliesst die Masse; bringt man sie dann an einen wärmeren und trockenen Ort, so bilden sich schöne weisse rhombische Krystalle von wasserfreier Jodsäure. (*Comptes rendus. XIII. p.* 1111.)

Kryst. schwefligs. Kupferoxyd erhält man nach Bourson sehr schön, wenn man sich durch Sättigung von Kalilauge mit schwefliger S. doppelschwefligs. Kali darstellt und dieses kalt mit schwefels. Kupferoxydlösung vermischt. Der geringe Niederschlag wird abfiltrirt und die Lösung erhitzt, wobei das saure Salz unter reichlicher Entwicklung von schwefliger S. in das neutrale übergeht, welches sich in schönen dunkelrothen Krystallen absetzt. (*Comptes rendus XIII. p.* 1111.)

Zersetzung der Wasserdämpfe durch Brom konnte Balard bekanntlich nicht herbeiführen. Bourson erhielt, indem er beide Gase gemengt (das Brom in Ueberschuss) durch weissglühende Porzellanröhren leitete, reines Sauerstoffgas. War der Wasserdampf in Ueberschuss, so bildete sich, selbst in den reinsten Porzellanröhren, ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, in Wasser und Kali unlösliches, wie das Cyan mit rother Flamme brennendes Gas, welches noch nicht näher untersucht wurde. (*Comptes rendus XIII. p.* 1111.)

Darstellung der Essigsäure. v. Helm in Jekaterinburg fällt aus einer Bleizuckerlösung durch kohlens. Kali das Blei, benutzt das abfiltrirte kohlens. Blei zu Darstellung des Bleiextracts mittels heissen Essigs, und destillirt die essigs. Kalilösung nach gehöriger Concentration mit Schwefelsäure aus einer Tubulatretorte. Eben so verfährt er bei Bereitung des Essigäthers. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 215.)

Potio Riverii: Gauger berichtet uns, dass man in russischen Apotheken unter diesem Namen nicht jene Form der gesonderten Darreichung von *Kali bicarb.* und Citronensaft versteht, deren Zweck die Kohlensäureentwicklung ist, sondern, wie die *Pharm. Siles.* und *Hannov.*, eine Saturation, die zwar, wenn sie vorsichtig und kalt bereitet ist, noch viel freie Kohlens. zurückhält, aber offenbar ganz etwas anderes ist, als die ursprüngliche *Potio Riverii*, die nur eine Anwendungsform der Kohlens. sein sollte. — Er bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass man sich an Orten, wo zu gewissen Jahreszeiten Citronen schwer zu bekommen sind, und der vorräthige Citronensaft etwa nicht ausreicht oder verdorben ist, statt des Citronensaftes recht gut des Saftes der Moosbeere (von *Vaccin. Oxycoccos.*) bedienen könne. 4 Unzen dieses Saftes, der bekanntlich vorzugsweise Citronens. enthält, sättigen 1 Unze einfachkohlens. Kali. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 462—464.)

Flugbrand. Nach der Untersuchung von Lucas besteht der sogenannte Flugbrand des Getreides grösstentheils aus Humins. und Humin, welche wohl durch Zersetzung von Gummi und Zucker entstanden sein mögen. (*Ann. der Pharm. XXXVII. S.* 90.)

Reitz's Mittel gegen Scirrhus und Krebs. Das in alle Formeln der zu Reitz's Curmethode erforderlichen Mittel eingehende *Acid. compositi. Reitzii* erhält man so, dass man 4 ℥ *Acid. nitric.*, 2 ℥ *Acid. muriatic.*, 2 ℥ Aether und 1½ ℥ Borax mischt, in einer nicht ganz dicht verschlossenen Flasche von 1—1½ Pfd. Inhalt einige Stunden stehen lässt, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln, und dann die grünlich gewordene Flüssigkeit in kleinen zur Hälfte gefüllten und gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Die Flüssigkeit enthält offenbar Salpeters., salpetrige S., Chlornatrium und Boraxsäure; letztere scheidet sich leicht in kleinen Schüppchen aus. Mit der Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit und wird wasserhell, besonders bei schlechter Aufbewahrung. Reitz's Mittel sind nun drei, eine Einreibung bestehend aus ℥j *Acid. compos. Reitzii* u. *Ol. Hyosc.*, *Ol. Olivar. ana* ℥j; Tropfen, bestehend aus ½ ℥ *Acid. comp.* und ℥j *Liq. anod. min. Hofm.*; endlich eine Einspritzung, bestehend aus ℥β *Acid. compos.*, 1 Pfd. *Aq. destill.* und ℥β *Tinct. Op.* Letztere wurde nur bei *Scirrhus uteri* wöchentlich zweimal eingespritzt. Sonst wurde die Einreibung in die oberen und unteren Extremitäten aller 8—14 Tage einmal Abends eingerieben, auch die Geschwülste und Geschwüre selbst damit bepinselt, nach vorheriger Reinigung mit lauem Wasser, dabei letztere trocken verbunden. Dazu wurden die Tropfen innerlich täglich ein Mal zu 10 Tr. in Zuckerwasser gegeben. Dabei einfache Diät, Zimmertemperatur von 16° R., alle 2—3 Wochen ein Dampfbad. Bei intercurrirender entzündlicher Reizung der entarteten Stellen Blutegel und Aussetzen der Einreibung. (*Gauger's Rep.* 1842. *S.* 217.)

Emplastrum adhaesivum St. Andreae. Boldt in Moskwa bereitet unter diesem Namen folgendes Heftpflaster: ℞ *Colophon. part. VIII*, *Elemi p.* II, *Ol. laur.*, *Tereb. laric. ana p.* I. *m. f. l. a. Emplastr.* Das Pflaster wird mit der Streichmaschine auf feine Leinwand gestrichen. (*Gauger's Rep.* 1842. *S.* 216.)

Benutzung der Flüssigkeit aus Döbereiner'schen Feuerzeugen. v. Helm erhitzt die rohe schwefels. Zinklösung mit einem Stücke reinen Zinks im Sandbade bis zu völliger Sättigung und Entfernung fremder Metalle, fällt dann die filtrirte Lösung durch Ammoniak, trocknet das gefällte Zinkoxyd rasch und gewinnt aus den Mutterlaugen durch Destillation mit Aetzkalk das Ammoniak wieder. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 216.)

Crotonölpflaster. Chomel wendet im Hôtel-dieu ein Pflaster als rothmachendes Mittel an, welches dadurch bereitet ist, dass man 4 ℥ *Empl. diachylon* bei gelinder Wärme schmilzt, mit 1 Unze Crotonöl vermischt und das Gemisch in dünnen Lagen auf Kattun streicht. (*Lancet.* 1842—43. *Vol. I. p.* 142.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Apothekerverein in Norddeutschland. Nach dem im Novemberhefte des Archivs mitgetheilten Rechnungsabschlusse für 1841 zählte der Verein Ende 1841 969 Mitglieder, und zwar folgendermaassen vertheilt: In den vom Directorium unmittelbar abhängigen 18 Kreisen (Minden, Herford, Paderborn, Berlin, Burg, Eilenburg, Lissa, Mansfeld, Stendal, Naumburg, Hannover, Einbeck, Lüneburg, Stade, Osnabrück, Ostfriesland, Lippe und

Münster) 285. In den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Erfurt (Erfurt und Sondershausen) 34; in den 6 Kreisen des Vicedirectoriums der Marken (Angermünde, Königsberg in der Neumark, Arnswalde, Pritzwalk, Ruppin, Sonnenburg) 90; in den fünf Kreisen des Vicedirectoriums Cöln (Cöln u. Aachen, Gummersbach, Bonn und Trier) 78; in den drei Kreisen des Vicedirectoriums Niederrhein (Essen, Schwelm, Crefeld) 41; in den 3 Kreisen des Vicedirectoriums Arnsberg (Medebach, Siegen, Arnsberg) 48; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Bromberg (Bromberg und Conitz) 41; in den drei Kreisen des Vicedirectoriums Kurhessen (Cassel, Treyse, Eschwege) 28; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Mecklenburg (Stavenhagen und Güstrow) 25; im Vicedirectorium Oldenburg 23; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Braunschweig (Braunschweig und Blankenburg) 31; in den drei Kreisen des Vicedirectoriums Bernburg (Bernburg, Luckau, Dessau) 53; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Gotha (Gotha, Meiningen) 40; in den vier Kreisen des Vicedirectoriums Weimar (Jena, Weimar, Altenburg, Saalfeld) 54, und endlich in den sechs Kreisen des Vicedirectoriums im Königreiche Sachsen (Dresden-Neustadt, Dresden-Altstadt, Leipzig, Lausitz, Erzgebirg-Leipzig und Voigtland) 97. Man sieht aus dieser Uebersicht, dass der Verein bereits umfasst: ganz Hannover, Oldenburg, Braunschweig, Königr. Sachsen (mit Ausschluss eines Theiles der erzgebirgischen Apotheker, die ihren besonderen Verein haben), die herzogl. sächsischen, schwarzburgischen, anhaltischen, lippeschen Länder, Kurhessen, Grossherzogthum Mecklenburg, endlich das preussische Reich mit Ausschluss von Schlesien, Ost- u. Westpreussen und Pommern. Er verdient also gegenwärtig den Namen des norddeutschen Vereins mit allem Rechte. — Die Einnahme des Vereins betrug im Jahre 1841 5978 Rthlr. 22 gGr., die Ausgabe 6422 Rthlr. 20 gGr., das Capitalvermögen 4414 Rthr. 20 gGr.

Buchholz-Gehlen-Trommsdorff'sche Stiftung. Diese hat im Jahre 1841 734 Rthlr. Pensionen (à 15—30 Rthlr.) an 31 verschiedene hülfsbedürftige Pharmaceuten vertheilt. Ihr Fonds war auf 16295 Rthlr. angewachsen. Die eingegangenen milden Beiträge betrugen 1841 227 Rthlr., der Zuschuss aus der Kasse des norddeutschen Apothekervereins 300 Rthlr.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Sammlungen von Mineralien, mit besonderer Berücksichtigung der pharmaceutisch und technisch wichtigen, zusammengesetzt nach Berzelius's oder jedem andern verlangten Systeme, ferner geognostische und Petrefacten-Sammlungen sind stets in grösster Auswahl vorhanden, und werden ausführliche Preis-Verzeichnisse über diese und einzelne Mineralien gratis verabreicht bei

Aug. Krantz & Comp. in Berlin.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Jan. 1843. № 3.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber *Rad. Ginseng*, nach chinesischer Quelle von CALAU, mit Bemerkungen von Dr. v. MEYER. — Untersuchungen über das Esdragonöl und seine Zersetzungsproducte, von LAURENT. — ORFILA, über die chemische Untersuchung von Salzsäurevergiftungen.

KL. MITTH. Zinnsäure. — Cyanoil. — *Extractum Tamarindorum*. — Blausäurebildung aus ätherischen Oelen und Harzen. — Draconsäure und Anissäure. — Zusammensetzungsgesetz der fetten Säuren. — Runkelrübenfuselöl. — Eisensäure. — Birkenöl. — Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl.

Ueber *Rad. Ginseng*, nach chinesischer Quelle von CALAU, mit Bemerkungen von Dr. v. MEYER.

Der *Jinseng (Schinseng, Ginschen)* kommt bekanntlich von einer *Panax*-Art, die wohl dem *P. quinquefolius* sehr ähnlich, aber weder mit diesem noch dem *Panax Pseudo-Ginseng* identisch ist (*Panax Schinseng Nees ab Esenb.*). Der Name der Wurzel und des Gewächses, von der diese herstammt, bedeutet nach der wörtlichen Uebersetzung: menschliche Kräfte. Der Ginschen ist ein perennirendes Gewächs, das in Mandschurien auf der Bergkette Schanntan, in Daurien, (?) Korea und an einigen Orten Chinas, wie z. B. in der Provinz Ssan-ssi, nur auf der nördlichen Seite der Berge, und zwar auf feuchten Stellen wild wächst und ein, zwei bis drei Fuss hoch wird. Die Wurzel besteht aus einem Wurzelstocke von 2, 3—4 Zoll Länge und bis 1 Zoll Dicke, hat einen dicken Wurzelhals und gleicht einigermaassen der Wurzel von Daucus Carota, mit der Quere nach rundumlaufenden graubräunlichen Streifen. Der Stengel ist streifig, ohne Aeste und in der Nähe der Wurzel roth von Farbe; die Blätter, deren Blattstiele zu vier und manchmal zu sechs um den Stengel quirlförmig stehen und an der Basis scheiden bilden, sind einfach- u. unpaariggefiedert; die Blättchen, deren fünf am Blattstiele stehen, eiförmig mit ausgedehnter Spitze, am Rande sägeförmig gezähnt, netzförmig geadert und blassgrün von Farbe; der Blumenstiel ist lang und grün; der Blüthenstand ist eine einfache Dolde, deren Stielchen dünn und

roth von Farbe sind; Kelch und Blumenkrone sind roth, einblättrig und fünfmal eingeschnitten*; die Einschnitte des erstern sind spitz, die der letztern rund; der Fruchtknoten bildet zwei zusammenhängende kleine Kugeln, derer Stiel lang, haarförmig ist und eine kaum merkliche Narbe hat; die Staubfäden sind haarförmig, an der Basis etwas ausgebreitet, und haben kleine runde Staubbeutel; die Frucht ist eine Kapsel, roth von Farbe und enthält zwei Samen, von der Grösse eines Senfkorns.

Der officinelle Theil der Pflanze ist die Wurzel. Dem Vaterlande nach ist sie verschieden von Farbe; in Korea und in China ist sie weiss, im trocknen Zustande runzlig und von aussen mit einer pulverartigen Masse, die dem Stärkmehl gleicht, bedeckt; in Mandschurien und Daurien ist sie gelb, glatt und getrocknet durchscheinend, dem Bernstein ähnlich. Die mandschurische soll bei weitem wirksamer als die koreasche sein, wird daher dieser vorgezogen und ihrer Seltenheit wegen dem Golde gleich an Werth geachtet. Sie ist süsslich** von Geschmack und hat im zerriebenen Zustande einen kaum merklichen eigenthümlichen Geruch. Es werden, jedoch nur sehr selten, in Mandschurien G.-Wurzel ausgegraben, die einen dicken runden Wurzelhals haben; unter diesem mit zwei dicken Wurzelfasern versehen und ganz am Ende wiederum in zwei Wurzelfasern getheilt sind, wodurch das Ganze einigermaassen der menschlichen Gestalt ähnlich aussieht. Solche Wurzeln werden Gin-schen-gin genannt, (was, wörtlich übersetzt, eine menschenähnliche Wurzel bedeutet) und nach dem chinesischen Hofe geliefert, sie sind Eigenthum des Kaisers und befinden sich ausserdem in den Händen nur weniger hoher Staatsbeamten, die zufällig zu diesem Besitze gelangt sind. Da die Chinesen in ihrem Aberglauben wähnen, dass in einem Hause, in dem eine solche Wurzel angetroffen wird, ewiges, ungestörtes Glück herrsche, so wird dieselbe über allen Geldwerth geschätzt und gehört nach dem Tode des Familienvaters nur dem ältesten und würdigsten Gliede der Familie als Erbtheil zu. Die frisch ausgegrabene Wurzel soll gegen den Wind, ja selbst gegen die äussere Luft höchst empfindlich sein, und sobald sie vom Winde und selbst von der Luft berührt wird, ihre arzneiliche Kraft augenblicklich verlieren. Das Ausgraben und Trocknen derselben wird daher mit der grössten Vorsicht vorgenommen, die ausgegrabene Wurzel schnell hermetisch verschlossen und, nach Hause gebracht, sogleich auf eisernen Pfannen, in einem Backofen, bei ge-

---

* Hier ist der chinesische Aufsatz im Irrthum: die Blumenkrone ist nicht einblättrig und fünfmal eingeschnitten, sondern besteht aus fünf Blumenblättern; auch ist die Frucht keine Kapsel, sondern eine Beere.

Meyer.

** Die Wurzelfasern eines vortrefflich getrockneten und sehr schön erhaltenen Exemplars des mandschurischen Schinscheng, welches ich zu sehen Gelegenheit hatte, sind nichts weniger als geschmacklos, sondern haben einen scharf aromatischen, sehr eigenthümlichen Geschmack. Meyer.

linder Hitze getrocknet. Durch diese Art zu trocknen soll die mandschurische Wurzel durchscheinend werden.

An der russisch-chinesischen Grenze in der Gegend von Nertschinsk und weiter, nach dem Ursprunge des Amur hin, da wo dieser durch das Zusammenstossen der Flüsse Schilka und Argun gebildet wird, sollen, nach kürzlich eingezogenen Nachrichten, die Mongolen die G.-Wurzel ausgraben und nach China versenden. Wenn diess wahr ist, so lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der G. auch auf der russischen Grenze anzutreffen sein muss*. Wenn sich diess bestätigte, so wäre sehr zu wünschen, dass die Russen auch die Behandlungsweise der G.-Wurzel von den Mongolen lernen möchten.

In China wird die G.-Wurzel als Stärkungsmittel, in der Zehrung, bei allgemeiner Schwäche, überhaupt in allen Krankheiten, die von Körperschwäche herrühren, und als ein erweckendes, das Leben verlängerndes Mittel, mit grossem Nutzen angewandt; in Fiebern und bei Entzündungen soll die Wurzel dagegen schädlich, ja sogar tödtlich wirken. Dieselbe wird von den chinesischen Aerzten in einer Abkochung, zugleich mit andern Mitteln, auch wohl mit einer Brühe aus den Füssen junger Hühner oder aus Hammelfleisch gereicht. Die Chinesen behaupten, dass Patienten, denen die Kräfte versagen das Zimmer zu verlassen, schon nach einer Gabe G. im Stande sein sollen, 3—4 Werste zu gehen und dass durch dieselbe die Lebensfrist eines Sterbenden auf fünf bis sechs Tage verlängert werden kann**. *(Gauger's Repert.* 1842. *S.* 458—461.)

Untersuchungen über das Esdragonöl und seine Zersetzungsproducte, von Laurent.

Der Verf. bereitete sich das Esdragonöl selbst durch Destillation von Esdragonblättern mit Wasser. Das käufliche schien nicht so rein zu sein. Indessen stellte L. einen Theil der Versuche mit ihm an.

---

* Bis jetzt ist, so viel ich weiss, der Schinseng innerhalb der russischen Grenze nirgends gefunden worden; auch am Amur bis Albasin abwärts hat der bekannte, ausgezeichnete Botaniker Turtschaninow sie vergebens gesucht. Die Sage, diese kostbare Pflanze sei in Dahurien wild gefunden worden, möchte wohl auf einer Verwechselung mit andern ähnlichen Wurzeln, z. B. der Stellera Chamaejasme oder der Euphorbia Palasii beruhen.

Meyer.

** Die pharmaceutische Gesellschaft in Lissabon theilt in der 2ten Nummer des 1sten Theils ihrer Zeitschrift: „*Jornal da Sociedade Pharmaceutica de Lisboa*," v. J. 1836 folgende Formel mit, in welcher, dem Berichte eines ihrer in Macao wohnenden Mitglieder zufolge, der G. in China angewendet wird:

Nachdem das Oel einige Tage über Chlorcalcium gestanden hatte, unterwarf man es der Destillation. Es fing gegen 200° zu sieden an. Das Thermometer stieg schnell bis gegen 206°, wo es während des grössten Theiles der Operation stehen blieb. Gegen das Ende stieg der Siedepunkt noch weit höher. Nachdem man die um 206° überdestillirte Portion besonders gesammelt hatte, rectificirte man sie mehrmals, bis ihr Siedepunkt constant blieb. Diese Portion des Esdragonöles besitzt folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, sehr flüssig, ihr Geruch und Geschmack sind dem des rohen Oeles ähnlich. Spec. Gew. bei 15° = 0,945, und Dichtigkeit des Dampfes im Vergleich mit der des Sauerstoffes = 7,60. In Aether löst sie sich in allen Verhältnissen auf, und mit Hülfe von Wärme löst sie sich in ihrem gleichen Volumen Alkohol auf. Die Luft ist ohne Wirkung darauf. Sie brennt leicht mit einer rothen russigen Flamme.

Von Chlor wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoffdämpfen lebhaft angegriffen. Das Brom verhält sich eben so. Aetzkali äussert keine Reaction auf sie, selbst beim Sieden. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt, wobei sich verschiedene Verbindungen bilden. Nordhäusser Schwefelsäure verbindet sich mit ihr unter Wärmeentwickelung und indem sie sich braun färbt. Bei hinreichender Säuremenge bildet das Oel mit der Säure eine harzige Substanz. Giesst man Wasser hinein, so wird das Harz auf der Oberfläche weiss, während es inwendig eine violette Farbe hat. Um es zu reinigen, wird es mit Wasser gewaschen, nachher in Aether aufgelöst und diese Auflösung in verdünnten Alkohol gebracht, worin das Harz in weisslichen Flocken niederfällt, welche an einander kleben und eine harzige Masse bilden, die durch Trocknen zerreiblich wird. Bei der Behandlung mit Salpetersäure erzeugt es nicht dieselben Producte, wie das reine Oel. Beim Sättigen des sauren Wassers, woraus dieses Harz abgeschieden wurde, mit Baryt, kann man durch Abdampfen ein Salz erhalten, welches beim Glühen ein Gemenge von Sulfür und schwefelsaurem Salze zurücklässt. Das Oel besteht aus:

C	80,80	81,20	32 =	2400,0	81,03
H	8,87	8,83	42 =	262,5	8,86
O	10,33	9,97	3 =	300,0	10,11
	100,00	100,00		2962,5	100,00

Draconsäure. Giesst man gewöhnliche Salpetersäure auf Esdragonöl, so findet in der Kälte keine Reaction Statt. Erwärmt man aber, so entsteht eine äusserst lebhafte Gasentwickelung. Man muss daher in eine grosse Retorte einen Theil Oel und eine geringe Menge

---

℞ Rad. Ginseng ℈jj.
— Zingiber. rec. ℈j,
Aq. fontan. ℥vj
coque leni igne in balneo mariae per duas horas, tunc infunde
Cinnamomi acuti ℈j.
col. d. s. Auf dreimal zu nehmen.

von Wasser giessen, nachher Wärme anwenden und nach und nach zu verschiedenen Malen ungefähr drei Theile gewöhnlicher Salpetersäure zusetzen. Das Oel wird immer dicker, bläht sich beträchtlich auf und erstarrt gegen das Ende der Operation fast ganz zu einer braunen harzigen, etwas krstallinischen Masse. Darauf entfernt man durch Wasser die überschüssige Salpetersäure und behandelt die harzige Substanz mit überschüssigem, mit Wasser verdünntem Ammoniak. Beim Sieden löst sich fast Alles auf, und es bleibt eine geringe Menge von einer braunen Substanz zurück, welche man noch mit Salpetersäure behandeln kann.

Die ammoniakalische Auflösung, welche rothbraun gefärbt ist, enthält drei in Wasser fast unlösliche Säuren und eine harzige Substanz. Um die Säuren von einander abzuscheiden, muss man zuvor die braune Substanz entfernen.

Zu diesem Zwecke dampft man die Auflösung bis zur Syrupsconsistenz ab. Durch diese Operation entfernt man den Ueberschuss von Ammoniak und einen Theil desjenigen, von dem die braune Substanz aufgelöst gehalten wurde. Treibt man die Operation noch weiter, so können die Säuren gleichfalls Ammoniak abgeben, und zum Theil mit der braunen Substanz in unlöslichem Zustande zurückbleiben. In diesem Falle muss der Rückstand in ein wenig Ammoniak aufgelöst und die Auflösung von Neuem abgedampft werden. Man giesst Wasser auf das Gemenge, bringt es zum Sieden und filtrirt. Durch eine neue Abdampfung sucht man noch ein wenig von dieser braunen Substanz zu entfernen. Welche Sorgfalt man indessen auch bei dieser Operation anwenden mag, so bleibt immer eine geringe Menge davon aufgelöst, welche man zum Theil durch Thierkohle entfernt. Man kann alsdann zur Abscheidung der Säuren oder der Ammoniaksalze durch aufeinanderfolgende Krystallisationen in Wasser, Alkohol und Aether schreiten.

Beim Abdampfen der wässrigen Auflösung setzt sich eine grosse Menge eines in rhombischen Tafeln krystallisirten Salzes ab. Zuweilen erhält man statt dieser Tafeln Nadeln, welche die Säure des vorhergehenden Salzes sind. In diesem Falle muss man zu dem Gemenge ein wenig Ammoniak setzen und die Krystallisation wieder anfangen. Um dieses Salz zu erhalten, kann man auch das Gemenge in Alkohol auflösen, die Auflösung concentriren und krystallisiren lassen.

Diese rhombischen Tafeln sind draconsaures Ammoniak, welches man vermittelst einer oder zweier Krystallisationen in Alkohol reinigt. Um die Säure daraus zu erhalten, löst man es in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Wasser, und während es warm ist, giesst man Salpetersäure hinein. Beim Erkalten setzen sich Nadeln von Draconsäure ab. Sie werden in siedendem Alkohol aufgelöst und nochmals umkrystallisirt. Will man sie glänzend weiss erhalten, so muss man sie destilliren und nachher in Alkohol krystallisiren lassen.

Die Draconsäure ist farblos, geruchlos und verändert sich nicht an der Luft. Sie schmilzt gegen 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Bei einer höhern Temperatur

wird sie sublimirt, indem sie schöne weisse Nadeln giebt, und kann völlig überdestillirea, ohne sich zu verändern. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verbrennt sie leicht mit einer etwas russigen Flamme. Sie besitzt einen kaum merklichen Geschmack. Siedendes Wasser löst davon ein wenig auf. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Alkohol und Aether lösen sie ziemlich gut auf. Alle diese Auflösungen röthen die Lakmustinctur. In Alkohol krystallisirt sie in Prismen, welche 1 bis 2 Zoll lang und völlig scharf und glänzend sind. Es sind schiefe rhombische Prismen mit Winkeln von 114° und 66°. Die scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft. Die Basis wird durch zwei Hauptflächen und drei andere kleinere Flächen vertreten. Die sublimirten Krystalle haben dieselben Winkel. Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Verbindungen um.

Die Draconsäure besteht aus:

C	62,80	62,80	—	63,00	63,07	32 =	2400,0	63,15
H	5,11	5,20	5,2	5,28	5,29	32 =	200,0	5,26
O	32,09	32,00	—	31,72	31,64	12 =	1200,0	31,59
	100,00	100,00		100,00	100,00		3800,0	100,00

Das Barytsalz enthält bei 100° 34 p. c. Baryt, das Silbersalz 41 p. c. Silberoxyd; daraus die Atomgewichte 1810—1805.

Wenn man das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure durch 2 dividirt und 1 Atom Wasser abzieht, so bleibt 1788 übrig. Die vorige Formel lässt sich daher durch $C_{32}\ H_{28}\ O_{10} + 2\ H_2O$, und die Silbersalze und Barytsalze durch Dr + 2 MO darstellen.

Bei Vergleichung mit dem Esdragonöle sieht man, dass letzteres 7 Aequivalente Wasserstoff gegen 7 Aequivalente Sauerstoff ausgetauscht hat und dass von den sieben Aequivalenten des gebildeten Wassers 2 mit der neuen Säure in Verbindung geblieben sind.

Draconsaures Ammoniak. Dieses Salz krystallisirt in Tafeln, welche dem geraden Prisma mit rhombischer Basis angehören. Die Winkel der Basis betragen 84° und 96°. Die Kanten der Basen werden durch kleine Seitenflächen ersetzt, welche 164° 30′ gegen einander geneigt sind. Die vertikalen scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft. Bei 80—99° im Vacuo verliert es 11 p. c. und Dragonsäure bleibt zurück. Nach der Formel $C_{32}\ H_{28}\ O_{10} + 2\ N_2\ H_8O$ muss der Gewichtsverlust 10,8 p. c. betragen.

Das draconsaure Ammoniak, in Metallauflösungen gegossen, bildet gewöhnlich krystallisirte Niederschläge. Chlorbaryum. Im ersten Augenblicke entsteht kein Niederschlag. Nach einigen Minuten setzen sich rhombische Blättchen ab. Wenn man den draconsauren Baryt direct aus der Säure und Basis durch Sieden bereitet, so setzen sich beim Erkalten zuerst Nadeln, nachher rhombische Blättchen ab. Chlorstrontium. Anfangs kein Niederschlag. Allmälig bilden sich rechtwinklige oder sechseckige, sehr glänzende Blättchen. Chlorcalcium giebt sogleich einen Niederschlag. Im verdünnten Zustande aber setzt es zuerst feine zusammengehäufte Nadeln, nachher rechtwinklige Blättchen ab. Siedendes salpetersaures Silberoxyd

giebt einen in Nadeln krystallisirten weissen Niederschlag. Schwefelsaure Magnesia. Nichts. Alaun. In verdünnter Auflösung langsam feine glänzende Nadeln. Schwefelsaures Manganoxydul setzt allmälig kleine Krystalle ab. Eisenchlorid giebt einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Chlorkobalt und Chlornickel geben keinen Niederschlag. Essigsaures Kupferoxyd giebt einen bläulich-weissen Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul weisse Niederschläge. Quecksilberchlorid und essigsaures Bleioxyd, wenn die Auflösungen warm sind, mikroskopische Nadeln.

Das draconsaure Kali krystall. in rhombischen oder sechseckigen Tafeln.

Das draconsaure Natron krystallisirt in Nadeln.

Nitrodraconasinsäure. Die ammoniakalische Mutterlauge, welche das draconsaure Ammoniak absetzte, enthält Nitrodraconasinsäure und Nitrodraconesinsäure und ein wenig Draconsäure. Um die erstere zu erhalten, dampft man das Gemenge fast bis zur Syrupsconsistenz ab, nachher bringt man es in eine Phiole mit siedendem Alkohol. Alles löst sich auf und es bildet sich beim Erkalten ein krystallinischer Absatz. Man concentrirt und erhält einen zweiten Absatz, welchen man bei Seite setzt. Man concentrirt ferner u. s. w. Alle diese Absätze werden nach einander in siedendem Alkohol aufgelöst, und man lässt die Auflösungen in Phiolen mit flachem Boden langsam krystallisiren.

Die Nitrodraconasinsäure oder vielmehr ein saures nitrodraconasinsaures Ammoniak krystallisirt in strahligen Halbkugeln, welche sich zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Ihr Volumen nimmt allmälig zu, nachher fallen sie auf den Boden der Phiole. Wenn sich Nadeln bilden, so muss man die Flüssigkeit sogleich abgiessen.

Um dieses Salz zu reinigen, lässt man es zwei- oder dreimal in Alkohol krystallisiren, setzt, um die Säure daraus zu erhalten, zuerst ein wenig Ammoniak zu und lässt es in siedendem Wasser auflösen, nachher giesst man Salpetersäure zu. Es bildet sich sogleich ein voluminöser weisser Niederschlag, den man filtriren, waschen und trocknen muss. Um sie krystallisirt zu erhalten, löst man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sie sich in Gestalt von platten Nadeln ab.

Die Nitrodraconasinsäure ist farblos (?), vielleicht etwas gelblich. Sie besitzt einen fast unmerklichen Geschmack. Sie ist kaum löslich in Wasser. In Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich gut auf. Sie kommt gegen 185° in Fluss und krystallisirt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie in kleinen Nadeln. Es war unmöglich, die Winkel der Krystalle zu messen, die sich aus der weingeistigen Auflösung absetzten, weil sie halb gewunden sind. Der Querschnitt der sublimirten Nadeln ist ein Rhombus, dessen Winkel ungefähr 100—102° betragen. Sie kann

überdestilliren, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation nur mit einigen Decigr. vornimmt.

Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Säuren um. Sie besteht aus:

C	54,90	54,85	55,10	32 =	2400,0	55,00
H	4,20	4,30	4,34	30 =	187,5	4,30
O	36,40	—	—	16 =	1600,0	36,70
N	4,50	—	—	2 =	175,0	4,00
	100,00				4362,5	100,00

Die Zusammensetzung lässt sich so ausdrücken: $C_{32} H_{26} (N_2 O_4) O_{10} + H_2O$. Es ist daher Draconsäure, wovon 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt wird.

Das Silbersalz enthielt 38 p. c. Silber; Atomgewicht 2068. Das Atomgewicht der trocknen Säure = 4137,5.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in strahligen, nicht sehr löslichen Kugeln. Seine neutrale Auflösung giebt mit: Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium weisse Niederschläge. Werden diese Chlorüre ein wenig verdünnt, so setzt das erste mit Blättern bedeckte Aeste langsam ab, das zweite in Büschel gruppirte Nadeln, das dritte unregelmässige Blättchen. Schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag. Magnesiaalaun, weisser, nicht krystallinischer Niederschlag. Eisenchlorid, gelber Niederschlag. Schwefelsaures Manganoxydul giebt langsam Nadeln. Chlorkobalt und Chlornickel, kein Niederschlag (?). Essigsaures Kupferoxyd giebt einen bläulichen Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und Essigsaures Bleioxyd weisse Niederschläge. Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Wärme einen weissen perlmutterglänzenden Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag. In verdünntem Zustande setzt sich nichts ab.

Nitrodraconesinsäure. Bei Untersuchung der Mutterlaugen, welche das draconsaure und das nitrodraconasinsaure Ammoniak gaben, findet man noch darin diese beiden Salze gemengt mit einem dritten Salze, welches in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Man konnte es nicht rein erhalten. Da aber die Säure, welche darin enthalten ist, dem Producte der längern Reaction der Salpetersäure auf die Draconsäure und die Nitrodraconasinsäure ähnlich war, so goss man alle ammoniakalischen Mutterlaugen der vorigen Behandlungen zusammen und zersetzte sie durch Salpetersäure. Nachdem der erhaltene Niederschlag gewaschen und getrocknet worden war, wurde er mit Salpetersäure eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Erkalten setzten sich kleine abgestumpfte vierseitige Prismen ab. Sie werden durch Waschen mit Wasser gereinigt. Nachher löst man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten bildet sich ein Brei von sehr feinen weissen Nadeln. Ist der Alkohol verdünnt, so sind diese Nadeln ein wenig dicker.

Die Nitrodraconesinsäure ist farblos (?), geruchlos, ohne Geschmack, fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkohol und Aether

löst sie sich, besonders in der Wärme, gut auf. Sie schmilzt gegen 175 — 180°. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie, ohne sich zu zersetzen. Indessen scheint es, dass sie nicht überdestilliren kann, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation mit 20 oder 30 Gr. vornimmt. Chlor, Brom und Salpeter äussern keine Reaction auf sie. Sie besteht aus:

C	49,07	32 =	2400	48,73
H	3,60	28 =	175	3,53
O	39,96	20 =	2000	40,64
N	7,37	4 =	350	7,10
	100,00		4925	100,00

Das Silbersalz enthielt 35,6 p. c. Silber. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure würde 4700 sein. Wenn man die durch den Versuch gefundene Zahl verdoppelt, so erhält man 4672.

Die Formel dieser Säure kann daher so dargestellt werden: $C_{32} H_{24} (N_2 O_4) 2 O_{10} + 2 H_2O$, d. h. durch Draconsäure, worin 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. salpetrige Salpetersäure ersetzt sind.

Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und Alkohol. Es krystallisirt in schönen, in Kugeln gruppirten Nadeln. Wird es in Metallauflösungen gegossen, so bildet es mit Chlorbaryum einen Niederschlag, welcher langsam in verzweigten Nadeln krystallis. Chlorstrontium verhält sich wie das vorige. Chlorcalcium giebt einen körnigen sphäroïdischen Niederschlag. Schwefels. Magnesia setzt sehr langsam strahlige Nadeln ab. Magnesiaalaun giebt einen voluminösen weissen Niederschlag. Schwefelsaures Manganoxydul giebt Büschel von mikroskopischen Nadeln. Chlorkobalt und Chlornickel geben nur mit Schwierigkeit einen Niederschlag. Eisenchlorid giebt einen voluminösen gelben Niederschlag. Kupfersalze, bläulich-weisser Niederschlag. Zinksalze, aus Nadeln bestehender weisser Niederschlag. Bleisalze, weisser Niederschlag. Silbersalze, desgleichen. Quecksilbersalze, sehr geringer weisser Niederschlag.

Chlorodraconesinsäure. Um diese Säure zu bereiten, leitet man einen Chlorstrom in geschmolzene Draconsäure. Es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und man erhält die neue Verbindung, welche man in Alkohol krystallisiren lässt, um sie zu reinigen.

Sie ist farblos, geruchlos, fast unlöslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen sie gut auf. Sie schmilzt gegen 180° und sublimirt in Gestalt von Nadeln mit rhombischer Basis, deren Winkel ungefähr 138° und 42° betragen.

Durch das Ammoniaksalz werden Silbersalze und Bleisalze gefällt, und es bilden sich in Baryumsalzen, Strontiumsalzen und Calciumsalzen, wenn sie mässig verdünnt sind, krystallinische Niederschläge.

Diese Säure enthält:

C	52,20	32 =	2400	51,50
H	3,64	28 =	175	3,75

O	25,56	12 =	1200	25,75
Cl	18,60	4 =	885	19,00
	100,00		4660	100,00

Die Formel $C_{32} H_{24} Cl_4 O_{10} + 2 H_2O$ stellt Draconsäure dar, weniger 4 At. Wasserstoff, plus 4 At. Chlor. Die Reaction des Chlors hat wahrscheinlich nicht lange genug gedauert.

Bromodraconesinsäure. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf Draconsäure giesst, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Der Rückstand wird mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, nachher löst man ihn in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sich fast die ganze Bromodraconesinsäure in Gestalt von weissen und glänzenden Nadeln ab.

Diese Säure ist geruchlos, in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Aether und in siedendem Alkohol. Sie schmilzt gegen 205° und sublimirt in sehr schönen, rechtwinkligen oder rhombischen, etwas irisirenden Platten.

Das bromodraconesinsaure Ammoniak bildet mit den Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge. Werden die drei ersten ein wenig verdünnt, so setzen sich allmälig Nadeln ab. Die schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Die Säure besteht aus:

C	41,55	32 =	2400	41,87
H	2,95	28 =	175	3,04
O	21,50	12 =	1200	20,96
Br	34,00	4 =	1956	34,13
	100,00		5731	100,00

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 5506. Gefunden wurde 5504 (32,14 p. c. Silber).

Nitrobromodraconesinsäure. Diese Säure erhält man, wenn man Brom auf Nitrodraconasinsäure giesst. Die Zersetzung findet sogleich Statt. Man bewirkt sie vollends dadurch, dass man das Gemenge ein wenig erwärmt. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen, nachher in dieser Flüssigkeit durch Wärme aufgelöst. Beim Erkalten setzt sich die Nitrobromodraconesinsäure in Gestalt von kleinen blättrigen Nadeln ab. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt gegen 175—180°, nachher sublimirt sie, wobei sie kleine rhombische oder sechseckige Blättchen giebt. Sie besteht aus:

C	44,41	32 =	2400	45,03
H	3,37	28 =	175	3,28
O	—	16 =	1600	30,06
N	3,51	2 =	175	3,28
Br	—	2 =	978	18,35
			5328	100,00

Man kann sie auf folgende Weise darstellen: $C_{32} H_{24} Br_2 N_2 O_4) O_{10} + 2 H_2O$.

Das nitrobromodraconesinsaure Ammoniak bildet mit: Chlorbaryum einen in Zweigen krystallisirten Niederschlag, Chlorstrontium desgleichen, Chlorcalcium desgleichen, in Kugeln, Chlormagnesium nichts, Chlormangan einen geringen Niederschlag in sphärischen Körnern. Chlorkobalt nichts, Chlorkupfer einen bläulich-weissen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, salpetersaurem Bleioxyd desgleichen, salpetersaurem Silberoxyd desgleichen.

Nitrochlorodraconesinsäure. Man bereitet sie, indem man einen Strom von Chlor in geschmolzene Nitrodraconasinsäure leitet. Man reinigt das erhaltene Product, indem man es in siedendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. Sie ist farblos, unlöslich in W. Sie krystallisirt in Alkohol und Aether in kleinen Nadeln. Sie schmilzt gegen 170°, nachher sublimirt sie in kleinen Nadeln, welche schiefe Prismen sind.

C	50,18	32 =	2400	50,10
H	3,76	28 =	175	3,64
O	—	16 =	1600	33,40
N	—	2 =	175	3,64
Cl	—	2 =	442	9,22
			4792	100,00

$= C_{32} H_{24} Cl_2 (N_2 O_4) O_{10} + 2 H_2O.$

Das Ammoniaksalz giebt mit: Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, wenn sie ein wenig verdünnt sind, krystallisirte Niederschläge, Chlormagnesium, nichts, Chlormangan einen weissen Niederschlag, Chlorkobalt einen blassen rosenrothen Niederschlag, Chlorkupfer einen bläulich-weissen Niederschlag, salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, salpetersaurem Silberoxyd desgleichen, salpetersaurem Quecksilberoxyd desgleichen.

Draconylchlorür. Leitet man einen Chlorstrom in Esdragonöl, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Man erhält ein Oel, welches immer dicker wird. Man untersuchte eins dieser Producte, welches die Consistenz von Terpentin hatte. Es war farblos, sehr löslich in Aether und sehr wenig in Alkohol. Bei der Destillation entwickelte es Chlorwasserstoffsäure und eine sehr dicke ölige Substanz. Es blieb wenig Kohle in der Retorte. Es bestand aus:

C	39,90	32 =	2400	40,00
H	3,50	32 =	200	3,33
O	—	3 =	300	—
Cl	—	14 =	3100	—
			6000	

Diese Formel lässt sich darstellen durch: $C_{32} H_{32} Cl_{10} O_3 + Cl_4$. d. h. durch Esdragonöl, welches 5 Aeq. Wasserstoff gegen 7 Aequiv. Chlor ausgetauscht hat.

Chlorodraconyl. L. hat früher gezeigt, dass allemal, wenn eine Verbindung mehr Chlor erhält, als sie Wasserstoff verloren hat,

sie an das Kali eine Menge von Chlor, oder von Chlor und Wasserstoff abtreten muss, welche gleich ist der Anzahl von Chloratomen, die sie im Ueberschusse enthält. Indem er Draconylchlorür mit Kali und Alkohol kochte, erhielt er eine neue Verbindung, welche diese Regel auch bestätigt.

Sie ist ein sehr dickes Oel, ähnlich dem, woraus es entstanden ist. Es bestand aus:

C	42,5	32 =	2400	43,3
H	3,4	30 =	188	3,3
O	—	3 =	300	—
Cl	—	12 =	2652	—
			5540	

Schlussbemerkung. Die Aehnlichkeit aller hier beschriebenen Säuren ist ausserordentlich, so gross, dass man sie, nachdem man sie alle gemengt hätte, kaum wieder zu trennen im Stande sein würde. Diese Aehnlichkeit wird erklärlich, wenn man die Formeln aller Säuren so construirt, dass sie mit der der Draconsäure ganz conform werden, indem nach der Substitutionstheorie H_2 durch Cl_2 oder Br_2 oder $N_2\ O_4$ ersetzt werden, wie diess oben geschehen ist. — Die vorhandenen Winkelmessungen sind zwar ungenügend, doch scheinen sie ebenfalls wenigstens nicht dem Gesetze zu widersprechen, welches Laurent bei der Phenylreihe aufstellte, nämlich dem Gesetze des Isomerphismus der regelmässig aus einander abgeleiteten Verbindungen. (*Journ. für prakt. Chem. XXVII. S.* 232—250.)

Orfila, über die chemische Untersuchung von Salzsäurevergiftungen.

Orfila hatte schon vor längerer Zeit angegeben, dass man, um freie Salzsäure im Magen- und Darminhalte oder in verdächtigen organischen Flüssigkeiten nachzuweisen, die Flüssigkeiten destilliren müsse. Dagegen hat nun vor einiger Zeit Devergie bemerkt, dass die Salzs. von den organischen Stoffen zu festgehalten werde, um durch Destillation anders nachgewiesen werden zu können, als wenn man die Erhitzung bis zur Einäscherung des Rückstandes treibe und dann seien Täuschungen durch Chlorverbindungen, normal oder zufällig in grösserer Menge in dem Contentis enthalten, sehr leicht möglich. Bergouhnioux stimmte Devergie bei und rieth, die Entwicklung der Salzs. durch Zusatz von Schwefels. bei der Destillation zu erleichtern. Orfila hatte nun eine grosse Reihe von Versuchen gemacht, aus denen hervorgeht, dass Devergie & Bergouhnioux allerdings Recht haben, sobald man die Destillation nicht über Syrupsdicke des Rückstandes treibt, wenigstens lassen animalische Stoffe (vegetabilische schon eher) bei dieser Temperatur die Salzs. nicht entweichen. Dagegen wird selbst aus animalischen Flüssigkeiten und

Gemengen wenigstens ein Theil der Salzs. entwickelt, wenn man die Destillation, bei mässiger Hitze, bis zum Trockenwerden des Rückstandes treibt. Allerdings geht noch mehr Salzs. über, wenn man bis zu Verkohlung des Rückstandes geht, dann kann aber durch empyreumatische Zersetzungsproducte, welche auf Silbersalze reagiren, die Reaction des Destillats zweifelhaft werden. Sollte Salmiak oder ein anderes flüchtiges Chlorür (die fixeren gehen erst beim Glühen über) vorhanden sein, so gehen diese zwar unter denselben Umständen über, aber sie bewirken keine saure Reaction des Destillats, die neben der Reaction auf Silbersolution natürlich immer da sein muss, wenn man Salzs. annehmen soll. Die Anwendung der Schwefels. ist deshalb verwerflich, weil sie im Chlor vorhandene Chlormetalle als freie Salzs. entwickeln kann. Dagegen erleichtert man das Entweichen der Salzsäure sehr, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Alkohol versetzt oder mit Gerbstoff fällt. Orfila schreibt hiernach folgendes Untersuchungsverfahren bei Salzsäurevergiftungen vor:

Man sammelt alle flüssigen Contenta der Eingeweide, so wie das etwa durch Erbrechen oder Perforationen Entleerte, untersucht ihre Reaction und legt sie bei Seite, wenn sie sauer reagiren. Die festen Contenta, so wie den Oesophagus, den Magen und die Därme (welche man in Stücken schneidet) kocht man in einer Retorte mit destillirtem W. 5 — 6 Stunden lang unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers, wobei man das Uebergehende in einer Vorlage sammelt. Das Destillat wird in der Regel keine Salzs. enthalten. Man vereinigt nun das Decoct mit den flüssigen oben erwähnten Substanzen, fällt Alles durch concentr. Gerbstofflösung, bis keine Trübung mehr entsteht, lässt absetzen, filtrirt, bringt dann die ziemlich klare röthlichgelbe Flüssigkeit in eine grosse Retorte, deren Recipient sehr kalt gehalten wird und destillirt bei 100°. Die ersten $^{19}/_{20}$ des Destillats sind in den meisten Fällen ganz frei von Salzsäure, obgleich sie nicht selten schwach sauer reagiren. Man thut sie bei Seite und destillirt nun weiter bis fast zur Trockne, aber mit Vorsicht. Das nun erhaltene Destillat enthält unzweifelhaft Salzsäure, wenn welche vorhanden war. Der Niederschlag mit salpeters. Silber vermehrt sich in der Regel, wenn man das Destillat einige Zeit mit Salpeters. kocht, wobei zugleich das etwa durch organische Substanz reducirte Silber wieder aufgelöst, also das Resultat reiner wird. — Es ist indessen nicht zu leugnen, dass selbst in dem Falle, wo das Destillat sauer reagirt und Chlorsilber giebt, das Vorhandensein freier Salzs. zwar sehr wahrscheinlich, aber doch nicht ganz gewiss ist, da die saure Reaction von einer andern freien Säure herrühren kann, das Chlorsilber aber von flüchtigen, neutralen Chlorverbindungen. Ja selbst bei saurer Reaction wird man, bei dem erwiesenen Vorkommen freier Salzsäure im Magen (zuweilen in nicht ganz kleiner Menge) nur aus einer sehr grossen Menge des Präcipitats und in Vergleichung mit den anatomisch-pathologischen Ergebnissen und den dem Tode vorhergegangenen Krankheitserscheinungen auf eine Vergiftung mit

Salzsäure schliessen dürfen. (*Annal. d'Hygiène* 1842. *Oct. pag.* 317—347.)

Kleinere Mittheilungen.

Zinnsäure. Frémy hat vorläufige Notizen über eine Untersuchung gegeben, durch die er zeigt, dass das sogenannte Zinnoxyd nie Basis ist. Die Verbindungen mit Säuren sind Doppelsäuren. Beide Modificationen des Zinnoxyds sind verschiedene Säuren und der Verf. nennt die aus Zinnchlorid erhaltene Metazinnsäure. Letztere enthält mehr Wasser und ist daher leicht in die gewöhnliche Zinnsäure überzuführen. Zinnsaure und metazinnsaure Salze unterscheiden sich durch die Menge der Basis; sie schliessen sich den phosphors. Salzen auch insofern ganz an, als zinnsaure Salze, mit Ueberschuss von Basis erhitzt, in metazinnsaure übergehen. Die metazinnsauren Salze der Alkalien krystallisiren sehr schön. Wenn man Zinnsäure in der Kälte mit Zinnchlorür behandelt, wird sie orangegelb und verwandelt sich in eine dem chromsauren Chromoxyd u. s. w. analoge Mittelstufe, zinnsaures Zinnoxydul. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sém. S.* 444.)

Cyanoil nennt Rossignon ein sich bei Gährung der Mandelrückstände, der Oelkuchen, mancher Früchte, z. B. der Kirschen, bildendes Oel, welches häufig mit Blausäure und Bittermandelöl verwechselt worden ist. Um es zu erhalten, lässt man Mandelkuchen gähren und erhitzt die gegohrne Masse mit Kalilauge. Das Cyanoil scheidet sich in Tropfen aus, die man durch Chlorwasser und Destillation mit Kali leicht von etwa anhängendem Bittermandelöl befreien kann. Es ist farblos, riecht durchdringend, bittermandelähnlich, schmeckt scharf. Es ist neutral, in W. unlöslich, mit purpurrother Farbe verbrennlich. Spec. Gew. 1,009. An der Luft verflüchtigt es sich langsam ohne Zersetzung. Es wird nicht zersetzt von Chlor, Brom, Jod und von Kalilauge. Es löst Kampher, Wachs und Fette auf. Mit trockner Salzsäure giebt es Wasser und ein chlorhaltiges Oel. Es enthält 69,42 C, 10,54 H, 7,02 O, 13,02 N. (*Comptes rendus XIII. p.* 551.)

Extractum Tamarindorum. Gauger schlägt statt der *Pulpa Tamarindorum*, welche leicht verdirbt und sich in W. nicht völlig auflöst, folgendes haltbare, ganz auflösliche Extract vor, von dem man ebenfalls aus 10 Pfd. Tamarinde 9 Pfd. erhält, so dass es ganz an die Stelle der *Pulpa* gesetzt, auch wie diese zum *Elect. lenit.* verwendet werden kann: Man befreit die Tamarinden von den Kernen, kocht sie in einer Porzellanschale oder gut verzinntem Kessel eine Viertelstunde lang mit ihrem 3—4fachen Gewichte Wasser, presst das Flüssige ab, laugt den Rückstand im Seihetuche nochmals mit etwas warmem Wasser aus, presst wieder ab, vereinigt alle Flüssigkeiten, lässt sie absetzen, giesst sie klar ab, verdampft sie dann bei gelinder Wärme zur Consistenz des erstarrten rohen Honigs, und setzt dann so viel weissen Zucker zu, dass das Ganze $^9/_{10}$ vom Gewichte der angewendeten Tamarinden beträgt. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 462.)

Blausäurebildung aus ätherischen Oelen u. Harzen. Nach Sobrero bilden sich bei Behandlung von Terpentinöl, Citronenöl, Birkenöl,

Lavendelöl, Bergamottöl, Wachholderöl, Nelkenöl, Camillenöl, Colophonium, Fichtenharz, Mastix, Copal, Galbanum u. s. w. mit schwacher Salpetersäure merkliche Quantitäten Blausäure, u. zwar in um so grösserer Menge, je leichter die Oxydation Statt findet. Die Blausäurebildung beginnt erst, nachdem das Oel sich verdickt und die Säure sich gefärbt hat. (*Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 207.)

Draconsäure und Anissäure. Laurent hat kürzlich selbst bestätigt, dass seine Draconsäure mit der von Cahours entdeckten Anissäure, die Nitrodraconsäure mit der Nitroanissäure identisch sein, wie auch Gerhardt bemerkt hat. Es müssen die von Cahours (Centralbl. 1841. 8. 681 und 682) gegebenen Formeln $C_{16}H_{14}O_6$ in $C_{16}H_{16}O_6$ und $C_{16}H_{12}N_2O_{10}$ in $C_{16}H_{14}N_2O_{10}$ geändert werden. Auch das Anisol wird $= C_{14}H_{16}O_2$. Die Analysen von Cahours sind nicht genau. Dass die kürzliche Angabe von Cahours, man habe Laurent's Analysen corrigiren müssen, um die Identität der Formeln herzustellen, irrig ist, geht aus der Vergleichung beider Arbeiten hervor. — L. bemerkt hierbei, dass das Anisol bei Behandlung mit Salpetersäure eine in Gestalt und Eigenschaften der Nitrophenessäure ganz gleiche Säure, eine der Nitrophenissäure eben so ähnliche Säure, einen neutralen Körper von ganz abweichender Form und eine noch nicht näher bestimmte Säure gebe. (*Comptes rendus XV. p.* 953—955.)

Zusammensetzungsgesetz der fetten Säuren. Dumas bemerkt, dass man die Hydrate der meisten bis jetzt analysirten fetten Säuren namentlich Margarinsäure, Aethalsäure, Myristins., Cocins., Laurostearins., Oenanthylsäure, Caproins., Baldrians., Butters., selbst Essigs. und Ameisensäure als Verbindungen von 4 Atomen Sauerstoff mit Radikalen ansehen könne, in denen C : H = 1 : 2 (oder gleiche Aequivalente), wobei er das fettige Glänzen der wasserfreien essigs. Salze bemerkt. Vermehrt man die Formeln von $C_2H_4O_4$ (Ameisensäure) an immer um C_2H_4 bis man $C_{34}H_{68}O_4$ (Margarinsäure) erreicht, so hat man eine Stufenleiter von 17 Stufen (mit immer steigendem Schmelzpunkte), an der aber noch manche Stufe erst zu entdekken ist. (*Comptes rendus XV. p.* 935.)

Runkelrübenfuselöl. Bei Gährung der Runkelrübenmelasse entwickelt sich auch ein Fuselöl, welches nach Gaultier de Claubry im reinsten Zustande dem Kartoffelfuselöle gleich ist. Das rohe Oel, bei der Rectification des aus der Melasse erhaltenen Alkohols gewonnen, riecht durchdringend und schmeckt scharf. Gereinigt ist es $= C_{10}H_{24}O_2$, wie das Kartoffelfuselöl. (*Comptes rendus XV. p.* 171.)

Eisensäure. Frémy hat wieder vorläufige Notizen bekannt gemacht, denen hoffentlich bald die Details folgen werden. Er erhält das Kalisalz theils auf trocknem Wege durch Vermischung rothglühender Eisenfeilspäne mit ihrem doppelten Gewichte gepulverten Salpeters, theils auf nassem Wege durch Behandlung einer conc. Kalilauge, in der Eisenoxydhydrat suspendirt ist, mit Chlorgas. Es bildet sich im letzten Falle nach ihm eine eigne Verbindung, gechlortes Kali (wohl unterchlorigs. Kali, d. Red.), die in der Wärme in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali zerfällt und dabei das Eisenoxyd zu Eisensäure oxydirt. Auf ähnlich Art kann man auch eine Kupfersäure

erhalten. Die eisensauren Salze werden durch Wärme, org. Substanzen, fein zertheilte Stoffe zersetzt. Die Eisensäure ist = $Fe O_3$; eine höhere Säure zu erhalten gelang nicht, dagegen scheint sich bei Einwirkung von Baryumhyperoxyd auf Eisenoxyd eine Mittelstufe zwischen Eisenoxyd und Eisensäure zu bilden*. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sém. S.* 442.)

Birkenöl. Die Birkenrinde giebt durch trockne Destillation einen Theer, aus dem man wieder ein saures, öliges, braungefärbtes Destillat erhält, welches nach Sobrero durch Rectification verschiedene, immer schwerere, weniger flüchtige und stärker gefärbte Oele giebt. Bei 100° destillirt ein offenbar noch gemengtes, stets saures, hellgelbes, angenehm riechendes Oel, dessen Sauerstoffgehalt mit der Dauer der Destillation von 1,05 bis 7,5 p. c. wächst. Durch Waschen mit Kalilauge, Destill. bei 100°, Behandeln des Products mit Kalkwasser, nochmalige Destillation und wiederholte Rectification des Products in einem Kohlensäurestrome erhält man endlich einen farblosen, bei 156° kochendem Kohlenwasserstoff, von terpentinölartigem Geruche, einem spec. Gew. = 0,847 bei 20°, der sich in Alkohol und Aether gut, in Wasser wenig löst, bei — 16° setzt er etwas weisses Stearopten ab. An der Luft wird er unter Sauerstoffabsorption gelb und dick. Nach dem Mittel dreier Analysen enthält er 88,05 C, 11,95 H; das spec. Gew. des Dampfes ist = 5,28. Er ist also dem Terpentinöl isomer. Er absorbirt 32 p. c. Salzsäuregas, ohne eine krystallinische Verbindung zu geben. Durch Behandlung mit Salpeters. wird das Oel verharzt. Bei Anwendung von 8—10 Th. schwacher Salpetersäure in der Siedhitze erhält man zwei negative, mit Basen verbindbare, dem Betulin nicht ähnliche Harze. Es bildet sich dabei auch ein grünes Oel und mit diesem (welches bei 100° verschwindet) geht eine ziemliche Menge (1—2 p. c.) Blausäure über. (*Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 207.)

Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl. Das bei dieser Reaction erhaltene rohe Product besteht nach Gaultier de Claubry aus vier Stoffen: 1) einer bei 96° kochenden, farblosen, bittern, durchdringend riechenden, in Schwefelsäure löslichen Flüssigkeit = $C_{10} H_{22} O_2$ (Amyl-Aldehyd); 2) einer bei 170° kochenden, farb- und geschmacklosen, angenehm riechenden, in Schwefels. mit rother Farbe löslichen Flüssigkeit = $C_{10} H_{22} O$ (Amyl-Aether); 3) einer bei 160° kochenden, unangenehm riechenden, in Schwefels. unlöslichen Flüssigkeit = $C_{10} H_{20}$ (Amyl); endlich 4) einer ätherisch riechenden, stark schmeckenden Flüssigkeit in sehr geringer Menge = $C_{10} H_{22} O_2$, die aber vielleicht nur ein Gemenge von Amyl mit einer andern Verbindung ist. (*Comptes rendus.* XV. *p.* 171.)

---

* Bekanntlich hat Poggendorff (P. Annal. XLIV, p. 378) gefunden, dass, wenn man ein galvanisches Element aus Gusseisen, einem porösen Thongefässe und Platin so construirt, dass das Platin in Salpetersäure, das Eisen in Kalilauge steht, die Kalilauge, nach Schliessung der Kette, sich weinroth und zuletzt braunroth färbt von aufgelöster Eisensäure, deren Bildung vielleicht von einer vorausgegangenen Bildung von Kaliumhyperoxyd abhängt. Schmiedeisen und Stahl geben keine Eisensäure, selbst manches Gusseisen nicht, z. B. schlesisches. Am besten dient das englische Roheisen. Auch ist eine gewisse Intensität des Stroms zu Bildung der Säure erforderlich.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. Jan. 1843. № 4.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Analytische Untersuchungen über die neutralen stickstoffhaltigen Bestandtheile der Organismen, von Dumas & Cahours; nebst einer Apostrophe an Herrn Dumas und Nachschrift von Mulder. — Ueber künstliche Darstellung des Laurineenkamphers und die Zusammensetzung des Salbeiöls, von Rochleder. — Ueber das Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers, von Ch. Marignac. — Ueber Fibrin, Albumin, Casein und Kleber, von Bouchardat.

KL. MITTH. Aegyptischer Mumificirungsprocess. — Thermochemische Untersuchungen. — Sehr fettreiches Blut. — Pyrogallussäure. — Dr. Bley, Oberdirector des norddeutschen Apothekervereins.

Analytische Untersuchungen über die neutralen stickstoffhaltigen Bestandtheile der Organismen, von Dumas und Cahours; nebst einer Apostrophe an Herrn Dumas und Nachschrift von Mulder.

Indem wir im Folgenden die Resultate einer Untersuchung von Dumas & Cahours mittheilen, über deren Werth sich z. Th. schon aus früheren Arbeiten Anderer ein Urtheil fällen lässt, können wir nicht umhin einleitend zu bemerken, wie sehr jeder Chemiker sich über die Keckheit und, deutsch gesagt, Unredlichkeit wundern muss, mit der seit einiger Zeit Dumas und einige seiner Anhänger in Frankreich sich die Resultate der durchgreifendsten und werthvollsten Untersuchungen deutscher Chemiker, insbesondere Liebig's, aneignen und dieselben, ohne mit einem Worte des wahren Urhebers zu gedenken, für ihr ursprüngliches Eigenthum ausgeben. So ist diess mit den auf die analytischen Untersuchungen Mulder's, Liebig's und seiner Schüler basirten und vorzugsweise durch Liebig's Scharfsinn ausgebildeten Theorien von der Ernährung der Thiere und Pflanzen geschehen, welche Dumas in seinen physiologischen Vorlesungen und in dem von ihm und Boussingault herrührenden *Essai de Physiologie chimique* für die seinigen ausgiebt, so ist es neuerdings wieder in der Abhandlung über die Constitution der Weinsäure mit

Liebig's Theorie der organischen Säuren der Fall gewesen. Es kann dabei natürlich von keinen der Verhältnisse irgend Kundigen nur im Entferntesten an die Entschuldigung der Unwissenheit gedacht werden, und häufig giebt Dumas die Liebig'schen Sätze fast wörtlich wieder. Die gröbste wissenschaftliche Piraterie* liegt also auf der Hand. Oder wird das Verfahren etwa dadurch entschuldigt, dass Dumas zuweilen die entlehnten Sätze auf seine Weise zustutzt und mit phantastischen Zuthaten versieht, oder dass er, wie in der Einleitung zu vorliegender Abhandlung, folgende Zusammenstellung macht:

Die Pflanze

Erzeugt neutrale stickstoffige Körper
- Fette
- Zucker, Stärke und Gummi

Zersetzt Kohlensäure, Wasser, Ammoniaksalze
Entwickelt Sauerstoff
Absorbirt Wärme und Electricität (?)
Ist ein Reductionsapparat und unbeweglich.

Das Thier.

Consumirt neutrale stickstoffige Körper
- Fette
- Stärke, Zucker und Gummi.

Erzeugt Kohlensäure, Wasser, Ammoniaksalze
Absorbirt Sauerstoff
Entwickelt Wärme und Elektricität
Ist ein Oxydationsapparat und beweglich

und dann ganz unschuldig hinzusetzt: *Quoique ces lois se rattachent à un certain nombre de faits ou de principes déjà connus, elles constituent, par leur réunion, un système, que nous avons le droit de considérer comme nouveau.* Mit demselben Rechte könnte man diese ganze Theorie auf Prout zurückführen, der auch schon behauptete, das Thier brauche zur Nahrung nothwendig dreierlei: Fleisch oder dem Analoges, Fett, und Stärke oder Zucker. — Unbegreiflich ist es, dass solches Verfahren nicht von anderen Franzosen selbst, die doch dergleichen an Fremden so streng rügen, als das bezeichnet wird, was es ist. Ein solches Verfahren hat, abgesehen von der Perfidie, die sich immer mehr verbreiten muss, wenn von den Ausgezeichneten das Beispiel gegeben wird, noch den grossen Nachtheil für die Wissenschaft, dass tüchtige Talente aus Eitelkeit sich mit der Repetition längst abgethaner Untersuchungen abgeben, anstatt Neues zu liefern, ja dass sie, um nur etwas Anderes zu bringen, lieber ungenaue Analysen (wahrscheinlich mit nicht sorgfältig gereinigten Substanzen) machen, wie die vorliegende Arbeit zeigt, um nur nicht die Resultate Anderer bestätigen zu müssen. So

* Oder, wie es die Franzosen, wenn sie dergleichen auch unter sich zuweilen ausüben, zu nennen pflegen, Tarpinade.

geht der wissenschaftliche Ehrgeiz in dem persönlichen unter. Indessen liegt darin doch ein Beweis, dass diese Theorien genial sein müssen, wenn die Sucht, sich als den Urheber derselben gefeiert zu sehen, den berühmtesten der französischen Chemiker zu solchen Schritten verleiten kann.

Wir haben bisher von diesem Unwesen keine Notiz genommen, und die betreffenden Arbeiten von Dumas, als nur Bekanntes gebend, nicht mitgetheilt. Endlich schien es aber doch an der Zeit, auch in diesen Blättern eine energische Protestation gegen dergleichen Eigenthumsverletzungen aufzunehmen. Herr Mulder hat uns seine Ansichten über diese Angelegenheit in einem Briefe mitgetheilt, den wir zum Schluss der Abhandlung folgen lassen.

Was nun die gegenwärtige Abhandlung anlangt, so werden zuerst wieder die Liebig'schen Ansichten ohne Nennung Liebig's kurz reproducirt, mit einigen Abweichungen so z. B. die Angabe, dass die Thiere wohl des Fettes auf einige Zeit entbehren können, wenn ihnen dafür nur Stärke oder Zucker geboten wird; dass aber das Fett doch eine sehr merkwürdige Rolle in der Verdauung spiele*. Die Verf. gehen dann über auf Elementaranalysen der stickstoffigen Körper, welche ihnen zunächst gezeigt haben sollen, dass Faserstoff und Eiweiss in der That verschieden und daher die Analysen von Mulder, Liebig u. s. w., auf welche sich die Annahme ihrer Identität stützt, falsch sind. Der Unterschied sei zwar sehr klein, aber doch constant. Faserstoff enthalte stets mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff, als Eiweiss. Um sich hier nicht zu irren, müsse man zuerst die Substanzen möglichst trocknen, fein pulverisiren, längere Zeit bei 140° im Vacuo lassen, dann schnell mit heissem Kupferoxyd mengen und rasch verbrennen. Man müsse ferner grössere Quantitäten analysiren, um bei der Stickstoffbestimmung 50—100 Cub. Centim. Gas zu erhalten. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd gemacht, zuletzt aber Sauerstoffgas aus chlors. Kali entwickelt, um die Verbrennung zu beendigen und den Apparat von Kohlensäure und Feuchtigkeit zu reinigen.

Faserstoff aus:	Schöpsblut	Kalbsblut	Ochsenblut	Pferdeblut	Hundeblut	dito a**	dito b**	Menschenblut	Roggenmehl
C	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78	53,23
H	7,0	7,0	7,0	7,0	6,92	6,95	7,07	6,96	7,01
N	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78	16,41
O	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48	23,35

* Diejenigen, welche mit Untersuchungen über die Rolle des Fetts beim Verdauungsprocesse beschäftigt sind, z. B. Dr. Lehmann mögen sich in Acht nehmen.

** Der Hund in a war 2½ Monat nur mit Fleisch, der in b eben so lange nur mit Brot genährt.

Wenn man Fibrin lange Zeit mit W. kocht, so geht es unter Entwicklung von Ammoniak in Albumin (53,49 C, 7,09 H, 15,88 N) über. Doch kann man es nicht als Verbindung von Albumin mit Ammoniak ansehn, da es bei Behandlung mit Kali auch ein anderes Protein giebt.

Eiweiss: Das thierische Eiweiss ist stets alkalisch, das pflanzliche selten, jenes ist im Ei und Blutserum fast rein, dieses wurde aus Mehl dargestellt. Das durch Kali von Schwefel befreite Eiweiss ist etwas verändert. Von den früheren Analysen halten die Verf. die von Gay-Lussac und Thénard für die beste, so wie die von Mulder:

Eiweiss aus:	Schöpsenserum	Ochsenserum	Kalbsserum	Menschenserum	Eiereiweiss	Pflanzeneiweiss
C	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37	53,74
H	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7,10
N	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,66
O	23,56	23,70	23,59	23,69	23,76	23,50

Käsestoff. Da dieser in der löslichen Form sehr schwer darzustellen ist, so wurde er vorzüglich in der coagulirten untersucht. Beide Formen sind nur dimorph. Mulder's Analysen sind ganz richtig und die Identität mit Eiweiss in Bezug auf die Zusammensetzung wahr.

Käsestoff aus:	Kuhmilch	Ziegenmilch	Eselsmilch	Schafmilch	Frauenmilch	Blutcasein	Pflanzencasein
C	53,50	53,60	53,66	53,52	53,47	53,75	53,46
H	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09	7,13
N	15,77	15,78	16,00	15,80	15,83	15,87	16,04
O	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29	23,37

Kleber: In dem von Fett befreiten bei 140° getrockneten Kleber fanden die Verf. auch 53,05 C, 7,17 H, 15,94 N. Der Kleber ist noch näher zu studiren; er ist einer der interessantesten Pflanzenstoffe. Vielleicht findet sich eine Getreideart, die ihn reichlicher enthält, als der Weizen.

Protein. Die Verf. stellten sich das Protein ebenfalls mittels Kali dar. Sie fanden, dass das Protein aus Eiweiss und Käsestoff gleich ist, dagegen hat nach ihnen das Protein aus Faserstoff eine andere Zusammensetzung.

Protein aus Käsestoff,	aus Eiweiss.	Aeq.	aus Faserstoff
C 54,29	54,38	48 = 54,44	53,11
H 7,10	7,14	37 = 6,99	7,06
N 15,94	15,92	6 = 15,88	16,78
O 22,67	22,56	15 = 22,69	23,05.

Vitellin nennen die Verf. die albuminöse Substanz des Eigelbs. Man erhält es durch Ausziehung des gekochten und pulverisirten Eigelbs mit Aether im coagulirten Zustande. Die Analysen der Verf. stimmen mit der von Jones überein, wonach das Vitellin sich durch + 3 H_2O vom Eiweiss unterscheidet:

			Aeq.	
C	51,89	51,31	48	51,8
H	7,07	7,37	40	7,1
N	15,02	15,03	6	15,1
O			18	26,0

Legumin. Die Verf. haben gefunden, dass Liebig unrecht hat, wenn er das Legumin mit dem Casein für übereinstimmend hält. Sie stellten das Legumin der Hülsenfrüchte ganz nach Braconnot dar; sie fällten es durch Essigsäure (deren Ueberschuss den Niederschlag wieder auflöst) aus der wässrigen Lösung, wuschen den Niederschlag mit W. aus, trockneten, pulverisirten ihn, erschöpften ihn mit Aether und trockneten ihn dann bei 140° im Vacuo. — Die dem Legumin ganz analoge Substanz der Mandeln, Aprikosen- und Pflaumenkerne erhielten sie durch Maceration der Presskuchen mit Wasser und Behandlung der Lösung wie vorhin. Das auf letztere Art dargestellte Legumin ist sehr rein. In allen Fällen zeigt es dieselbe Zusammensetzung und ist stickstoffreicher, als Casein:

Legumin aus	Linsen	Erbsen	Bohnen	Mandeln	Aprikosenkernen	Pflaumenkernen	Weiss. Senfsamen	
C	50,46	50,53	50,69	50,89	50,72	50,93	50,83	48=50,9
H	6,65	6,91	6,81	6,71	6,65	6,73	6,72	37= 6,5
N	18,19	18,15	17,58	18,83	18,78	18,64	18,58	15=18,5
O	24,70	24,41	24,92	23,57	23,85	23,70	23,87	17=24,1

Das durch Essigsäure frisch gefällte Legumin hat stets Perlmutterglanz, es ist unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, kochendem W. und Weingeist, löslich dagegen in kaltem Wasser. Beim Kochen der Lösung coagulirt es. Concentrirte Essigs. wird vom Legumin aufgenommen, und dieses quillt damit auf zu einer in heissem Wasser löslichen Masse. Beim Verdunsten erhält man einen gummigen, in W. löslichen Rückstand von der Zusammensetzung des Legumins (50,66 C, 6,74 H, 18,75 N). Verdünnte Essigs. fällt das L. aus seinen Lösungen, ein Ueberschuss der S. löst den N. sogleich wieder auf; aus der Lösung fällt Ammoniak das L., löst es aber im Ueberschusse eben-

falls wieder auf. Verdünnte Salzs. fällt das Legumin; concentrirte Salzs. löst es auf mit schön violetter Färbung. Verdünnte Schwefels. fällt das L., concentrirte löst es langsam mit brauner Farbe auf, ohne ohne dass sich Leimzucker bildet. Verdünnte Salpetersäure fällt das L., concentrirte löst es auf unter Gasentwicklung. Das L. wird auch durch gewöhnliche Phosphorsäure gefällt (Unterschied von Albumin). Aetzkali, Aetznatron und Ammoniak wirken in der Kälte auflösend, ersterer in der Hitze zersetzend unter Ammoniakentwicklung. Auch Baryt- und Kalkwasser wirken bei 100° zersetzend unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung löslicher Salze einer neuen Säure. — Durch Lab wird das Legumin vollständig coagulirt, ohne sich zu verändern, da das Coagulum 50,41 C, 6,92 H, 19,00 N, 23,67 O enthielt. — Das Legumin scheint den Verf. ein Gemenge oder eine Verbindung von Casein mit einer andern Flüssigkeit zu sein, welche reicher an Stickstoff ist.

Bouchardat's Gélatine. Bouchardat hat* gezeigt, dass der Blutkuchen beim Kochen mit Wasser an dieses eine dem Leime ähnliche Substanz abgiebt. Das Fibrin würde sich also hier in Eiweiss und Leim trennen, und diess die obigen Differenzen erklären. Indessen ist die Sache nicht so. Die Verf. stellten diese Substanz dar, wobei sie die Ammoniakbildung während des Kochens mit Wasser nicht hindern konnten und eine Substanz erhielten, die zwar von Gerbstoff gefällt wird, aber weder beim Erkalten gelatinirt, noch die Zusammensetzung des Leims hat:

C	47,68	48,15
H	6,77	6,97
N	25,04	14,87
O	30,51	30,01

Die Substanz ist in W. löslich und wird durch Salpetersäure aus der Lösung gefällt; sie enthält noch weniger Stickstoff, als Eiweiss, lässt also eine Erklärung obiger Art nicht zu. Ihre Lösung wird von Alkohol nicht getrübt, von Sublimatlösung gefällt. In Salzs. löst sich die Substanz mit violetter Farbe.

Hierauf folgt nun wieder eine Reihe von Reflexionen, die nur angedeutet werden und auf die wir zurückkommen müssen, wenn das versprochene *Mémoire* von Dumas & Boussingault erschienen sein wird. *(Comptes rendus XV. p. 976—1000.)*

Herr G. J. Mulder hat uns in Bezug auf vorstehende Abhandlung folgende Bemerkungen mitgetheilt:

1. Dass er sich über die bedeutenden, von Herrn Dumas bei der Analyse der Thiersubstanzen begangenen Fehler sehr wundert.
2. Dass er auf die ihm von Herrn Dumas gelassene Ehre der Uebereinstimmung einiger seiner schon vor Jahren angestellten Analysen mit fehlerhaften von Herrn Dumas, z. B. des Eiweisses, des Caseins und des Proteins, Verzicht leistet, weil sich keine Uebereinstimmung zwischen beiden Forschungen zeigt.

* In einer weiter unten S. 60 mitzutheilenden Abhandlung.

3. Dass sich aus Herrn Dumas eigenen Angaben die Unrichtigkeit seiner Analysen folgern lässt, wenn er sagt: das Protein hat immer dieselbe Zusammensetzung, indem er eine andere Zusammensetzung von Protein des Fibrins angiebt.
4. Dass Herr Dumas sich um nicht weniger als 3 pCt. in der Kohlenstoffbestimmung der durch Bouchardat Gélatine genannten Substanz geirrt hat, welchen Stoff Herr Mulder schon vor 6 Jahren untersuchte (*Natuur en Scheikund. Archiv* 1836 p. 354. Centralbl. 1840 p. 516, Oxyprotein.)
5. Dass diese Substanz, welche er *Tri-Oxyproteine* genannt hat, (*Bulletin de Neerlande* 1839 *p.* 404.), sich immer im Blute befindet, dass sich dieselbe aus dem Protein in den Lungen bildet, sich reichlich in entzündeten Blute zeigt, und einen Hauptbestandtheil der Entzündungshaut des Blutes ausmacht, dass sich dieselbe in grosser Menge während des Kochens mit Wasser bei Zutritt der Luft aus Eiweiss und Faserstoff bildet, endlich, dass man dieselbe bei Zersetzung des Proteinchlorids durch Ammoniak erhält. (S. *Scheikundige Onderzoekingen* D. I.)
6. Dass die meisten der Analysen des Herrn Dumas, wenn sie nicht blos Wiederholungen wären, genauere erfordern würden, mit Berücksichtigung des Raths unsers gemeinschaftlichen Lehrers, Herrn Berzelius (im *Bulletin de Neerlande* 1838. *p.* 107.)
7. Dass er sich nicht um Priorität streitet, sondern dieses denen überlässt, welche sich ein anderes Ziel, als Liebe der Wissenschaft setzen, aber dass er es bedauern muss, dass Herr Dumas seine anerkannten Kräfte verschwendet, um einen mit vieler Mühe verknüpften Theil der Wissenschaft zu verwirren, kindischer Prioritäts-Ehre wegen.

Ueber künstliche Darstellung des Laurineenkamphers und die Zusammensetzung des Salbeiöls, von Rochleder.

Als der Verf. diese Untersuchung anstellte; wusste er noch nicht, dass Gerhardt das Baldrianöl durch Kali in Borneokampher und diesen in Laurineenkampher übergeführt hat (Centralbl. 1842. p. 858), so wie dass Ettling die Erzeugung von Kampher aus Baldrianöl ebenfalls gelungen ist. Er stellte seine Versuche mit Baldrianöl, Terpentinöl und Salbeiöl an.

Das rohe Baldrianöl sowohl, als das durch Kalilauge daraus isolirte indifferente sauerstofffreie Oel geben bei Behandlung mit Salpetersäure Kampher; letzteres giebt dabei nur noch ein wenig gelbes Harz, ersteres dagegen färbt sich erst blau, später gelb, wird dann unter Entwicklung von salpetriger Säure dick, bei fortgesetzter Erwärmung destillirt neben der S. salpetersaurer Kampher als Oel über, der aber von einem scharfen, flüchtigen und einem gelben, in Kalilauge mit rother Farbe löslichen, minder flüchtigen Körper begleitet

ist. In der Salpeters. bleibt ein klebendes, aromatisches gelbes Harz. Kleesäure bildet sich nicht; wahrscheinlich hat Bonastre Kamphers, die sich bei verlängerter Einwirkung bildet, dafür gehalten. — Der salpetersaure Kampher trennt sich durch Schütteln mit viel Wasser von der Salpeters., wird mit Kalilösung gewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, dann über conc. Kalilauge destillirt, in Alkohol gelöst, durch W. gefällt, zwischen Fliesspapier getrocknet, endlich mit frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorkalium gemengt und sublimirt. Das Product enthielt 78,84 C, 10,44 H, 10,72 O, war also reiner Kampher.

Terpentinöl liefert bei Behandlung mit Salpeters. keine Spur von Kampher.

Dagegen bildete sich bei Oxydation des Salbeiöls mit Salpeters. ziemlich viel Kampher.

Das Salbeiöl ist ein Gemenge verschiedener Oele. Ein acht Jahre altes, aus im Herbste gesammelten Pflanzen bereitetes und in wohl verschlossenen, aber nicht ganz gefüllten Flaschen aufbewahrtes *Oel* wurde dest., wobei es sich allmälig braun färbte. Das erste bei 135° überdestillirende Zehntel wurde über Chlorcalcium im Oelbade bei 128—130° rectificirt. Die ersten drei Viertheile waren farblos und rochen kampherartig, sie enthielten 80,25 C, 10,91 H, 8,84 O = C_{12} $H_{20}O$. — Es wurden nun $^3/_4$ des achtjährigen Oeles bei 130 — 140° abdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und bei 96—105° rectificirt; die letzten übergehenden Tropfen enthielten 77,97 C, 10,69 H, 11,34 O = C_{18} H_{30} O_2 (dieselbe Formel fand Voelckel für den minder flüchtigen Theil des Wurmsamenöls. — Zweijähriges Salbeiöl wurde bis 160° destillirt; die ersten bei 150° übergehenden Tropfen der zweiten Hälfte des Destillats enthielten, getrocknet und rectificirt, 78,33 C, 10,64 H, 11,03 O = C_{18} H_{30} O_2. Von dem zweijährigen Oele wurden $^3/_4$ bei 130—145° abdestillirt und der stark gebräunte Rückstand mit Wasser destillirt. Es ging ein schwach gelbes, nach Salbei riechendes Oel über, welches 80,64 C, 10,95 H, 8,41 O enthielt = C_{12} $H_{20}O$. — Eine Portion des achtjährigen Oeles wurde nun mit Kalihydrat in grossem Ueberschusse stehen gelassen und dann destillirt. Als die Temperatur bis zum Schmelzen des Kalihydrats gestiegen war, entwickelte sich Wasserstoffgas und es ging ein farbloses, brennend riechendes Oel über, welches 82,65 C, 12,52 H, 4,83 O enthielt = C_{22} $H_{40}O$. Der bräunlich gefärbte Kalirückstand hatte Kohlensäure aufgenommen. — Zweijähriges Oel wurde mit wenig Kalihydrat destillirt; das erste, ohne Gasentwicklung übergehende farblose Oel enthielt 84,4 C, 11,87 H, 3,73 O = C_{30} $H_{50}O$, eine spätere Portion gab 83,17 C, 11,26 H, 5,57 O = C_{60} H_{100} O_3, zuletzt erschien unter Wasserstoffgasentwicklung ein brennend riechendes Oel, welches 78,67 C, 11,50 H, 9,83 O enthielt = C_{22} H_{40} O_2. — Man kann also wohl, wenn man von den durch Einwirkung des Kali offenbar veränderten letzten Destillaten absieht, das Salbeiöl ansehen als C_6 H_{10}, verbunden mit einer veränderlichen Sauerstoffmenge.

Behandelt man Salbeiöl mit kalter conc. Salpeters., so wird es braunroth, erhitzt sich sehr, entwickelt viel Gas und verwandelt sich in eine rothe Harzmasse. Destillirt man diese mit W., so erhält man einen mit einem Oele verunreinigten Kampher und ein gelbrothes brüchiges Harz. — Erhitzt man dagegen conc. rauchende Salpeters, in einem geräumigen Gefässe zum Sieden und setzt Salbeiöl tropfenweis zu, so entwickelt sich reichlich ein Gemenge von Kohlens. und Stickstoffoxyd, das Oel löst sich mit rothgelber Farbe auf. Verdünnt man die Lösung mit ihrem 4fachen Vol. W. und erhitzt die milchige Flüssigkeit zum Sieden, wobei man die Dämpfe durch eine kalt gehaltene Röhre streichen lässt, so setzt sich an den Röhrenwänden Kampher ab, der, ganz wie der aus Baldrianöl dargestellte Kampher gereinigt, 79,15 C, 10,37 H, 10,48 O enthält, also reiner Kampher ist.

Das kohlenwasserstoffige Radikal des Salbeiöls C_{12} H_{20} kann in das Radikal des Kamphers C_{10} H_{16} übergehen, wenn es 2 C und 4 H abgiebt, die sich unter Entwicklung von salpetriger S. mit dem Sauerstoffe der Salpeters. zu Kohlens. und Wasser vereinigen. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLIV. p. 1—10.)*

Ueber das Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers, von Ch. Marignac.

Als der Verf. die Zusammensetzung der Salzs. dadurch zu bestimmen suchte, dass er Salzsäuregas über rothglühendes Kupferoxyd leitete und das gebildete Wasser wog, erhielt er in drei Versuchen genau die Zahl 450 für das Aequivalent des Chlors. Dieses auffallende Resultat veranlasste ihn zu einer ausführlichen Untersuchung, deren erster, hier vorliegender Theil eine Wiederholung der Versuche von Berzelius enthält und die Resultate desselben fast vollkommen bestätigt. Die Untersuchung von Berzelius umfasst bekanntlich drei Bestimmungen, nämlich die Bestimmung des Aequivalents für Chlorkalium aus dem Sauerstoffverluste des chlors. Kalis, die Bestimmung des Aequivalents für Chlorsilber und endlich die Analyse des Chlorsilbers.

1) Reines chlors. Kali des Handels wurde mehrmals umkrystallisirt, das Product jeder Krystallisation analysirt und durch die völlige Uebereinstimmung der Resultate die Ueberzeugung der vollkommenen Reinheit gewonnen. Das Erhitzen des Salzes wurde in einem Ballon von unschmelzbarem Glase vorgenommen. Der Hals des Ballons war nahe am Bauche des letzteren in einen rechten Winkel gebogen, sodann über der Biegung ein wenig ausgezogen, um ihn an dieser Stelle enger zu machen. Der übrige sechs bis acht Zoll lange Theil des Halses (vom engeren Theile bis zur Mündung) war mit Asbest angefüllt, der vorher mit Salpetersäure behandelt und geglüht worden war. Dieser Asbest bildete so ein poröses Gewebe, in welchem das Sauerstoffgas das mitgerissene Pulver von chlorsaurem Kali absetzte.

Man sieht in der That während des Erhitzens das Pulver sich bis auf eine Länge von einem halben oder höchstens einem Zoll auf dem Asbest absetzen. Bei den letzten Versuchen, wo es gelang, das analysirte Salz vollkommen zu trocknen, nahm eine Uförmig gebogene und mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre, durch welche das Sauerstoffgas streichen musste, nicht an Gewicht zu.

Es war wichtig zu wissen, ob der beim Erhitzen des chlorsauren Kalis enthundene Sauerstoff frei von Chlor sei. Bei jeder Probe, insbesondere gegen das Ende der Operation, fand sich eine kleine, wenn auch nicht bestimmbare, doch eine merkbare Quantität Chlor.

Der Ballon, in welchem das Erhitzen Statt finden soll, ist vermittelst eines Ringes von Caoutschouc mit einem Hahne versehen. Der Ring ist vermittelst eines Kupferdrahtes befestigt. Der Ballon wird nach dem Auspumpen gewogen. Der Hahn wird sodann hinweggenommen und das chlorsaure Salz, nachdem es mehrere Sage hindurch bei 100° getrocknet und in ein höchst feines Pulver verwandelt worden ist, in den Ballon gebracht. Der Hahn wird nun wieder daran befestigt, mit einer Luftpumpe verbunden, der Bauch des Ballons in ein Oelbad getaucht und während beinahe zwei Stunden bei einer Temperatur von 200° bis 250° erhalten; der Ballon wird so mehrmals luftleer gemacht und wieder mit trockener Luft gefüllt, wobei das Salz vollständig getrocknet wird. Der Ballon wird sodann von Neuem gewogen, nachdem man ihn zuvor luftleer gepumpt hat. Der Hahn wird wieder hinweggenommen und der Hals des Ballons bis zur Stelle, wo er ausgezogen wurde, mit noch rothglühendem Asbest gefüllt, der Hahn sogleich wieder aufgesetzt, evacuirt und gewogen. Nach dem Erhitzen wird nochmals evacuirt und der Ballon gewogen. Man hat auf diese Weise viermal zu wiegen; der Unterschied der beiden ersten Gewichte giebt das Gewicht des chlorsauren Kalis; der Unterschied der beiden letzteren das des Sauerstoffs. Wird dabei Wasser entbunden, so muss es sowohl von chlorsauren Kali als vom Sauerstoff abgezogen werden.

Es ist leicht, sich zu versichern, ob sich Wasser dabei entbindet. Man kann in der That das chlorsaure Kali vollständig schmelzen, ohne dass sich Gas entwickelt; ist eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden, so setzt sie sich an den Wänden des Halses ab und wird vom Sauerstoffstrome sodann mit fortgerissen. Um dieses Wasser aufzufangen und zu wiegen, bringt man an den Hahn des Ballons zwei Uförmige Röhren an, die mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt sind. Die erste wird gewogen, die zweite dient blos, um die atmosphärische Luft abzuhalten. Ehe man die erste Röhre wiegt, muss man einen Strom von trockner Luft durchstreichen lassen, um den Sauerstoff zu verjagen.

Bei den ersten Versuchen wurde in der That ein wenig Wasser entbunden, und in der ersten Röhre aufgefangen; als man aber später die Vorsicht gebrauchte, das Salz in ein sehr feines Pulver zu verwandeln und es in einem Oelbade lange genug bei einer Temperatur

von nahe 250° zu erhalten, so bemerkte man beim ersten Augenblicke der Schmelzung des Salzes am Halse der Retorte keinen Dampf mehr.

Der Apparat endigte in einer gebogenen Röhre, die einen halben Zoll in Wasser tauchte, um die Geschwindigkeit der Entwicklung beurtheilen zu können. Man erhitzte den Ballon mit Kohlenfeuer, das mit vieler Vorsicht geleitet werden muss. Der Ballon war mit dem Salze bis zur Hälfte angefüllt, so dass es bei einer mässigen Aufwallung nicht in den Hals der Retorte steigen konnte. Man gelangt bei einiger Gewohnheit leicht dahin, die Entbindung des Sauerstoffs bis zu Ende der Operation sehr regelmässig zu machen. Sobald man sie beendigt sieht, füllt man den Ofen mit Kohlen, so dass nicht allein der Bauch, sondern auch die Hälfte des Halses der Retorte bedeckt wird, damit auch das chlorsaure Kali, das sich während der Operation auf den Asbest abgesetzt hat, zersetzt wird. Einige Schirme verhüten übrigens, dass die Hitze sich dem Kautschuk, das den Hahn mit dem Ballon verbindet, mittheilt. Man steigert die Hitze bis zum deutlichen Rothglühen. Die Operation endigt sehr gut; die Sauerstoffentwicklung hört gänzlich auf. Man muss sich nur Kolben von gutem Glas verschaffen.

Die Sauerstoffmenge betrug im Mittel von 6 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen (die grösste Differenz ist = 0,05 p. c.) 39,161 p. c., woraus sich das Aequivalent des Chlorkaliums = 932,14 ergiebt.

Auf ganz gleiche Weise wurden 6 Versuche mit überchlorsaurem Kali angestellt, welches im Mittel 46,174 p. c. Sauerstoff entwickelte, woraus das Aequivalent des Chlorkaliums = 932,577. Das angewendete überchlors. Kali hinterliess ein in W. nicht ganz vollständig lösliches Chlorkalium; der Rückstand war eine Spur von Eisenoxyd. Man kochte daher das überchlors. Kali mit metall. Eisen und krystallisirte es mehrmals um. Das so gereinigte Salz verlor 46,187 p. c. Sauerstoff, woraus sich für Chlorkalium dasselbe Aequivalent = 932,14 ergiebt, welches aus dem chlors. Kali gefunden wurde.

2) Der Verf. hat das aus dem reinsten chlors. Kali durch Glühen dargestellte und sorgfältig trocken erhaltene Chlorkalium zweimal durch salpeters. Silber zersetzt. Das erhaltene Chlorsilber wurde gesammelt in einer 2 Centim. weiten, unten ausgezogenen Glasröhre; die klumpige Beschaffenheit des Niederschlags gestattet das Filtriren auf diese Weise sehr gut; man wäscht mit salpetersäurehaltigem W. aus, wobei man die Röhre mit schwarzem Papier umwickelt. Nach dem Auswaschen bringt man die Glasröhre in eine weitere Metallröhre u. trocknet im Oelbade. 100 Th. Chlorkalium gaben in 2 Versuchen 192,33 und 192,34 Chlorsilber; corrigirt man die Wägungen durch Hinzufügung der verdrängten Luft, wobei das spec. Gew. des Chlorkaliums = 1,92, das des Chlorsilbers = 5,5 und das Gew. eines Cubikcent. Luft = 0,0012 Grm, angenommen wird, so erhält man 192,26 Chlorsilber auf 100 Chlorkalium. Das Aequivalent des Chlorsilbers ist hiernach = 1792,13

3) Reines Silber wurde in Salpeters. gelöst, durch reine Salzs. gefällt und der Chlorsilberniederschlag nach Verdünnung der Flüssigkeit und gehörigem Absetzen getrennt, dann getrocknet, geschmolzen und gewogen. 100 Silber gaben 132,74 Chlorsilber (bereits corrigirtes Resultat). Das Aequivalent des Chlors ist dann, wenn Chlorsilber = 1792,13 offenbar = 442,13. Man hätte also für Chlor 442,13; für Silber 1350; für Kalium 490; Zahlen, welche sich nur sehr wenig von den durch Berzelius gefundenen entfernen. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. S. 11—25.)*

Ueber Fibrin, Albumin, Casein und Kleber, von Bouchardat.

Fibrin. Das gehörig ausgewaschene Entzündungshäutchen des Blutes wurde bisher nur für fetthaltiges feuchtes Fibrin gehalten. Wahrscheinlich ist es aber weit zusammengesetzter. Der Verf. glaubt namentlich, dass es Leim enthalte (vergl. darüber Dumas & Cahours in dem letzten Stücke). Er stützt sich dabei auf folgenden Versuch: Wenn man das feuchte Häutchen mit dem 3—4fachen Gewichte Wasser bis auf die Hälfte einkocht und das kochende Decoct durchseiht, so erhält man bei gehörigem Erkalten entweder eine dicke Flüssigkeit oder selbst eine ganz consistente Gallerte. Man kann diese Gallerte in gelinder Wärme von Neuem flüssig machen. Versetzt man diese Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure, so entsteht kein Niederschlag oder eine kaum merkliche Trübung; wenn man dagegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid oder von Gerbstoff hinzufügt, so bildet sich sogleich ein reichlicher, flockiger Niederschlag; leitet man Chlor hinein, so bemerkt man ebenfalls die Bildung reichlicher Flocken.

Ausser dem Leim enthält das von Fett befreite Fibrin noch zwei andere Substanzen. Bringt man feuchtes Fibrin in Wasser, welches 0,05 p. c. Salzsäure enthält, so schwillt es sogleich auf und verwandelt sich in eine Anhäufung von gallertartigen, sehr voluminösen Flocken; bei fortgesetzter Maceration zerreissen die strotzenden Bläschen, der grösste Theil des Fibrins löst sich auf, es bleibt aber immer eine Quantität eines Products zurück, das durch einen Ueberschuss des Auflösungsmittels nicht angegriffen wird und das ausser Fett aus einer Substanz besteht, die mit der Materie identisch zu sein scheint, welche die Grundlage der Epidermis ausmacht. Das Verhältniss dieses *Epidermose* ist ziemlich gering.

Der Antheil des Fibrins, der durch angesäuertes Wasser so leicht aufgelöst wird, macht den wesentlichen Bestandtheil der verbreitetsten stickstoffhaltigen Materien, des Albumins der Eier, des Blutes, des Caseins und endlich des Hauptbestandtheils des rohen Getreideklebers aus.

Die saure Auflösung des Fibrins röthet kaum das Lakmuspapier; durch überschüssige Salz- und Salpetersäure etc. wird sie reichlich gefällt, ein grosser Ueberschuss an Säure löst den entstandenen Niederschlag wieder auf. In der Wärme trübt sie sich und setzt leichte Flocken ab, es wird aber nicht alles gefällt, der grösste Theil bleibt bei vorsichtigem Verdampfen der Flüssigkeiten in dünnen, durchsichtigen, biegsamen, schwach gefärbten Häutchen zurück. Die saure Fibrinlösung wird ferner durch Quecksilberchlorid, Blutlaugensalz und Gerbstoff gefällt. In dem Biot'schen Apparate lenkt sie die Strahlen des polarisirten Lichtes links ab; die Rotation ist aber immer nur unbeträchtlich, selbst in einer sehr langen Röhre. Der neben dem Leim in dem Fibrin enthaltene lösliche Bestandtheil ist identisch mit dem Hauptbestandtheile des Albumins der Eier. Die saure Auflösung enthält nicht allein dieses *Albuminose*, sondern auch Leim, da letzterer in der nämlichen verdünnten Säure löslich ist, wie ein Versuch mit Hausenblase leicht darthut.

Legt man trockene Hausenblase in mit 0,05 p. c. Salzsäure angesäuertes Wasser, und erwärmt das Ganze auf ungefähr 20°, so schwillt sie auf, zertheilt sich und löst sich zum grössten Theil. Filtrirt man nach 12stündiger Einwirkung ab, so hat man eine Auflösung, die beim Erkalten um einige Grade zu einer ganz durchsichtigen, kaum sauer schmeckenden, consistenten Gallerte gesteht. Dieser Versuch zeigt, dass in dem rohen, in schwach angesäuertem W. löslichen Fibrin zwei Materien, Leim und Albuminose, vorhanden sind.

In verdünnten Auflösungen, die nur 0,05 p. c. von Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure enthalten, schwillt das Fibrin, gerade wie in der Salzsäure auf, und löst sich zum Theil; die Auflösung geht aber schneller und vollkommener mit Salzsäure, als mit den andern sauren Flüssigkeiten vor sich.

Kleber. — Wenn man Getreidekleber in Wasser bringt, das 0,05—0,2 p. c. Salzsäure enthält, so zertheilt er sich, löst sich nach und nach und man erhält beim Filtriren eine klare Flüssigkeit, die sich gerade wie die saure Auflösung von Albuminose verhält. Sie trübt sich ebenfalls beim Kochen, wird durch Salz- und Salpetersäure u. s. w. gefällt, der Niederschlag löst sich in einem grossen Ueberschusse der nämlichen Säuren wieder auf. Sie wird ferner durch Quecksilberchlorid, durch Blutlaugensalz und durch alle Körper gefällt, die auch das Albumin niederschlagen.

Albumin des Blutes und der Eier. — Vertheilt man Blutserum in salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man eine Auflösung, die absolut wie die saure Lösung des Albuminose aus Fibrin sich verhält und auf das polarisirte Licht die nämliche Ablenkung nach links ausübt, wie Biot beobachtet hat. Eiweiss aus Eiern scheidet, in angesäuertem Wasser vertheilt, Häute ab, die von diesem Lösungsmittel nicht mehr angegriffen werden; es löst sich das Albuminose oder die reine Eiweissmaterie auf.

Casein. — Von geronnener Milch wurde, nach 48stündiger

Aufbewahrung, sorgfältig der Rahm abgenommen; der Käsestoff wurde auf ein Filter geworfen, und mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen; er wurde nun noch feucht in Wasser vertheilt, das ein halb Tausendtel Salzsäure enthielt. Nach einigen Stunden war aller Käsestoff aufgelöst, indem nur einige Spuren von fetten Materien zurück blieben, welche die Flüssigkeit trübten. Durch Filtration wurde eine klare, schwachsaure Flüssigkeit erhalten, welche alle Eigenschaften einer Auflösung von Albuminose hatte.

Die wichtigsten Schlüsse, die sich aus vorstehenden Beobachtungen ergeben, sind folgende:

1. Das von fetten Materien befreite Fibrin besteht aus 3 Stoffen in wechselnden Verhältnissen: aus einer mit dem reinen, nicht coagulirten Albumin identischen Materie, *Albuminose*. Dieses flüssige Albuminose ist in dem Netze eines Gewebes enthalten, das aus Leim und einem Stoffe zusammen gesetzt ist, der alle Eigenschaften der Epidermisbildung hat und welchen B. aus diesem Grunde *Epidermose* nennt.

2. Der Hauptbestandtheil des Albumins aus Eiern, aus dem Serum des Bluts, aus dem Kleber der Cerealien und dem Käse der Thiermilch ist immer identisch; es ist das Albuminose, gemengt oder verbunden mit erdigen Materien, phosphorsaurem Kalk und Bittererde, so wie mit alkalischen Salzen und fetten Substanzen, welche seine wesentlichen Eigenschaften maskiren. Zersetzt man durch eine wirklich unbestimmbare Menge Säure diese lose Verbindung, so besitzt alsdann die Auflösung des Albuminose ein ganz gleiches chemisches und physikalisches Verhalten. (*Comptes rendus XIV. p.* 962.)

Kleinere Mittheilungen.

Aegyptischer Mumificirungsprocess. Cormack hat behauptet, das Wesentliche bei der Mumificirung der Aegyptier liege in der Trocknung des Leichnams, und in der nachherigen Erhitzung desselben bis zu einem solchen Grade, dass die in den Leib gebrachten vegetabilischen Substanzen Kreosot entwickelten, welches den ganzen Körper durchdrang. Auch Rouyer erklärt den Umstand, dass Rouelle durch Destillation des Inhalts einer Mumie freie Säure erhielt, auf ähnliche Art und ist der Ansicht, dass man die Mumien stets einer starken Hitze ausgesetzt habe. Die Versuche, welche Johnson mit einer neulich zu Shrewsbury geöffneten Mumie anstellte, bestätigen diese Ansichten. Zuerst nämlich war die ganze Mumie in einem halbverkohlten Zustande, so dass sie einer Temperatur von mindestens 300° F. ausgesetzt gewesen sein muss; ferner ergab sich, dass die einhüllenden Binden durch eine dem harzigen Extractivstoffe des Russes u. s. w. ähnliche Substanz gelb gefärbt waren, und dass sie an Wasser freie Essigsäure und essigsaures Natron abgaben, letzteres offenbar auf Kosten des kohlensauren Natrons entstanden, womit man die Mumien zu bestreuen pflegte, wie auch Granville und Ure nachgewiesen haben. Man kann offenbar diese Resultate nur aus einer Erhitzung oder einer Art von Räucherung der Mumie erklären. (*Chemical Gazette* 1842. *Dec. p.* 62.)

Thermochemische Untersuchungen hat auch **Graham** angestellt. Nach einer Mittheilung, die er am 1. November v. J. in der Sitzung der Londner chemischen Gesellschaft machte, hat er zunächst mit Schwefelsäure gearbeitet. Er mischte das conc. Vitriolöl mit Wasser in einem geräumigen Platintiegel und beobachtete die Temperaturerhöhung, wobei er solche Quantitäten von Wasser anwendete, dass die Aenderung der specifischen Wärme nur einen unmerklichen Einfluss hatte. Das Thermometer hatte eine sehr kleine Kugel und war sehr empfindlich. Es fand sich, dass, wenn einmal das Hydrat SO_3, 2 HO gebildet ist, die Hydratation allemal von 2 zu 2 Atomen fortschreitet. Selbst wenn die Säure schon 50 Atome W. gebunden hat, wird noch etwas Wärme ($^1/_{10}$ Grad) bei weiterer Verdünnung entwickelt. — Es wurde ferner die Wärme bestimmt, welche die Sulphate der Magnesiareihe, also schwefelsaures Kupferoxyd u. s. w. bei ihrer Auflösung entwikkeln. Man fand, dass die relative Wärmeentwicklung bei Verbindung gleicher Quantitäten der folgenden Verbindungen mit gleichen Quantitäten Wasser folgende ist: Schwefels. Kupfer 3,74, schwefels. Wasser 3,86, schwefels. Zink 4,2, schwefels. Magnesia 4,26. (*Chemic. Gazette* 1842. *Dec. p.* 81.)

Sehr fettreiches Blut. **Rousch** fand in dem Blute, welches einem 23jährigen, an entzündlicher Reizung des Magens, Darmkanals, der Leber und der Bronchien, starkem Fieber und wahrscheinlich Tuberkeln der rechten Lunge leidenden Manne durch Aderlass entzogen war, sehr viel Fett. Das Blut coagulirte schnell, der Kuchen war weich, oben hell- unten dunkelroth, das Serum ganz milchig. Beim Stehen schied dieses schwach alkalisch reagirende Serum von 1,027 spec. Gew. eine dünne gelbliche Rahmschicht ab. $^1/_2$ Unze des Serums gab durch Schütteln mit Aether an diesen 12 Gr. eines butterartigen Fettes ab. Das so vom Fett befreite, fast klare Serum gab einen Abdampfungsrückstand von 15$^1/_2$ Gran, aus dem Alkohol 4$^1/_2$ Gran Osmazom und Salze auszog, während 11 Gr. coagulirtes Eiweiss (und Faserstoff) nebst den übrigen Salzen zurückblieb. — Ein Fettgehalt des Serums von 5 p. c. ist gewiss ein sehr seltner. — Im spätern Verlaufe der Krankheit, an der der Kranke starb, zeigte sich auch auf dem Urine eine Fetthaut. — Als Quelle des Fettgehalts sieht der Verf. an: übermässigen Fettgehalt des Chylus (bedingt durch die Ernährungs- und Lebensweise des Kranken), unvollkommene Verwandlung des Chylus in Blut nebst gehinderter Ausscheidung des Fettes durch die Leber (Folge des Lungen- und Unterleibsleidens), endlich Absorption des Fettes im Zellgewebe (wegen Abnahme der Ernährung). (*Häser's Archiv p.* 201—210.)

Pyrogallussäure. Nach **Stenhouse** erhält man diese Säure am besten, wenn man Galläpfel mit kaltem Wasser auszieht, die Lösung zu völliger Trockenheit abdampft und den Rückstand bei 400° F. in einem ähnlichen Apparate sublimirt, wie er zu Darstellung der Benzoësäure angewendet wird. Die so erhaltene S. bildet rein weisse Nadeln u. Blätter, welche bitter schmekken, Lakmus nicht röthen, schwefels. Eisenoxydullösung tief blau, Eisenoxydlösungen gelb oder roth färben, ohne N. Kalkmilch wird von der Säure erst schön purpurroth, dann dunkelbraun, endlich schwarz gefärbt. Die sublimirte S. ist der aus W. krystallisirten gleich zusammengesetzt, nämlich $C_8 H_4 O_4$ (nach **Berzelius** $C_6 H_3 O_3$), denn das Atomgew. ergiebt sich aus dem Bleisalze

zu 1044. Campbell ist in Liebig's Laboratorium zu denselben Resultaten gekommen. Mit Alkalien verbindet sich die Säure nicht, wird aber brann durch Sauerstoffabsorption. (*Chemical Gazette* 1842. *Dec. p.* 81.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheit.

Dr. Bley, Oberdirector des norddeutschen Apothekervereins. In einer am 17. December v. J. abgehaltenen Versammlung der Directoren und Vicedirectoren des Apothekervereins in Norddeutschland ist Herr Dr. Bley in Bernburg an die Stelle des verstorbenen Brandes zum Oberdirector des Vereins ernannt worden, und hat zugleich die Redaction des Archivs der Pharmacie in Gemeinschaft mit Wackenroder übernommen, so dass zu hoffen ist, die Geschäfte des Vereines werden durch den betrübenden Todesfall in keiner Weise eine Störung erfahren.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

So eben ist erschienen:

Polytechnisches Central-Blatt.

Herausgegeben

von

Dr. J. A. Hülsse und ***Dr. A. Weinlig.***

1843. 1. Heft.

Neue Folge. I. Band. 1. Heft.

Mit 1 lithogr. Tafel.

Das Journal wird von jetzt an in 24 Heften erscheinen, deren 12 einen mit besonderm Register zu versehenden Band bilden. Format, Druck und Preis sind sich gleich geblieben. Der Jahrgang kostet n. 5 Rt. Die Redaction hat Einleitungen getroffen, tüchtige **Originalmittheilungen** von der entsprechenden Kürze künftig in grösserer Zahl bringen zu können; mit zusammenstellenden übersichtlichen Artikeln wird von Zeit zu Zeit fortgefahren und die **Chronik der Eisenbahnen** fortgesetzt werden.

Die Ausgabe der Hefte erfolgt je den 1. und 15. jedes Monats.

Leipzig, Januar 1843.

Weidmannsche Buchhandlung.

Annonce.

Hiermit zeige ich ergebenst an, dass die Besetzung vacanter Apothekergehülfenstellen ganz in der bisherigen Weise, in dem Interesse der Betheiligten, auch ferner von mir besorgt wird.

Erfurt, im Januar 1843.

Eduard Gressler.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Febr. 1843. № 5.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Zusammenstellung einiger neueren Untersuchungen über die Knochen. — Ueber eine neue Säure des Chlors, von MILLON. — Ueber den Leberthran der *Raja clavata* und *Raja batis* (*huile de foie de raie*), von GIRARDIN und PREISSER. — Ueber eine Schweflungsstufe des Wismuths, von WERTHER.

KL. MITTH. Analysen des Paraffins von LEWY. — Ueber *Lactucarium*. — Metallsäuren. — Zinnoxydul. — Stickstoffbestimmung.

Zusammenstellung einiger neueren Untersuchungen über die Knochen.

A. Normale Knochen: Eine specielle Analyse des von Fett und Knochenhaut befreiten Oberschenkelknochens eines 30jährigen Mannes hat MARCHAND* angestellt. Er fand darin:

In Salzsäure unlöslichen Knorpel	27,23
in Salzsäure löslichen Knorpel	5,02
Gefässe	1,01
basisch phosphorsauren Kalk	52,26
Fluorcalcium	1,00
kohlens. Kalk	10,21
phosphorsaure Magnesia	1,05
Natron	0,92
Chlornatrium	0,25
Eisenoxyd, Manganoxyd und Verlust	1,05
	100,00

M. fand, dass bei Ausziehung der Knochen durch Salzsäure etwa 5 p. c. der organischen Bestandtheile (in Salzsäure löslicher Knorpel) mit in Auflösung gehen, die dann bei Fällung des phosphors. Kalks durch Ammoniak wieder mit nieder fallen. — Das Fluor bestimmte M.

* Journ. f. pr. Chem. XXVII. S. 83. ff.

nach der von Wöhler zuerst bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Pyrochlors angegebenen Methode, welche darin besteht, dass die Substanz innig mit reiner Kieselerde gemischt, dann in einen kleinen, auf die Waage passenden Kolben gebracht, mit gekochter, höchst concentrirter Schwefels. übergossen wird, worauf man den Kolben rasch durch einen Kork verschliesst, durch den ein kleines, fein ausgezogenes, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr luftdicht hindurch gesteckt ist. Man wägt nun den Apparat, erwärmt ihn dann so lange, als noch Fluorsiliciumgas entweicht, was man zuletzt unter der Luftpumpe vollends entfernt. Der Gewichtsverlust ist Fluorsilicium, von dem 1,395 = 1,0 Fluor sind. — Die Uebereinstimmung der obigen Analyse mit der von Berzelius ist sehr gross.

Das quantitative Verhältniss zwischen organischer und unorganischer Substanz in den verschiedenen Knochen des menschlichen Körpers und bei Thieren ist bekanntlich zuletzt von Rees (Centralblatt 1829 S. 175) und von Sebastian (ibid. S. 290) untersucht worden. Neuerlich fand Rees* bei demselben Menschen in der *Fibula* 60,02, in der Rippe 57,49, in dem Wirbel 57,42 p. c. feuerbeständige Substanz.

Frerichs** fand neuerlich in gesunden spongiösen Knochen:

Organische Substanz	38,22	37,42
Phosphors. Erden	50,24	51,38
Kohlensauren Kalk	11,70	10,89
	100,16	99,69

und in compacten Knochen desselben Individuums:

Organische Substanz	31,46	30,94
Phosphors. Erden	58,70	59,50
Kohlens. Kalk	10,08	9,46
	100,28	99,90

so dass also der Gehalt an kohlens. Kalk im Verhältnisse zu den phosphors. Erden in compacten Knochen geringer ist.

Ferner fand Frerichs folgende Verhältnisse der organischen und unorganischen Bestandtheile in verschiedenen Knochen:

	Unorg. Best.	Org. Best.
Os parietale eines Erwachsenen	68,5	31,5
Os parietale eines Kindes von 3 Jahren	66,3	33,7
Pars petrosa ossis temporum eines Erwachsenen	70,2	29,8
Maxilla inferior eines Erwachsenen	68,0	32,0
Maxilla inferior eines Kindes von 3 Jahren	62,8	37,2
Sternum eines Erwachsenen	64,7	35,3
Costa eines Erwachsenen	65,3	34,7
Humerus eines Erwachsenen	68,3	31,7

* Valentin's Repertor. 1842. S. 394.

** Annalen der Ch. und Pharm. XLIII. S. 251—255.

	Unorg. Best.	Org. Best.
Humerus und *Ulna* eines *Foetus* von 8 Monaten	63,2	36,8
Radius eines Erwachsenen	66,3	33,7
Radius eines 10jährigen Knaben	65,5	34,5
Tibia eines Erwachsenen	66,2	33,8
Fibula eines Erwachsenen	66,5	33,5
Cariöse *Excrescenzen* einer andern *Fibula*	61,2	38,8
Os metatarsi eines Erwachsenen	65,9	34,1
Patella eines Erwachsenen	63,7	36,3
Corpus vertebrae lumborum eines Erwachsenen	60,5	39,5

Es scheint also, als ob die unorganischen Bestandtheile mit dem Alter zunehmen, obgleich nicht so bedeutend wie Schreyer fand (bei Kindern 48,5, bei Erwachsenen 74,8, bei Greisen 84,1); ferner ist das Verhältniss der organischen Substanz um so grösser, je spongiöser die Knochen sind, was jedoch mehr an dem Inhalte der Markkanäle, als am wahren Knorpelgehalt liegen mag; endlich wurde die Menge der Kalksalze durchgängig grösser gefunden, als Rees und Andere angeben, welche die Knochen nur unvollständig trockneten.

Frerichs trocknete alle Knochen, nachdem sie gereinigt, von Beinhaut befreit, zerstossen und mit Aether erschöpft waren, bei 130 — 140° im Oelbade, bis kein Gewichtsverlust mehr Statt fand; dann wurde eine gewogene Menge im Platintiegel calcinirt, der Kohlensäureverlust durch kohlensaures Ammoniak ersetzt und wieder gewogen.

Um zu erfahren, ob der phosphors. Kalk etwa blos in den Knochenkörperchen, der kohlensaure dagegen in der structurlosen Zwischensubstanz vorkomme oder umgekehrt, stellte Frerichs folgenden Versuch an: Ein Knochenplättchen wurde so dünn geschabt, dass die Knochenkörperchen und ihre radienartige Verzweigungen deutlich zu erkennen waren. Hierauf wurde vorsichtig mit schwacher Kalilauge der Knorpel ausgezogen, das Plättchen gereinigt und, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber befeuchtet, unter das Mikroskop gebracht. Es zeigte sich jetzt die Substanz überall gleichmässig gelb gefärbt, ein Beweis, dass kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde überall gleichmässig vertheilt sind.

Zur weitern Entscheidung der Frage, ob in der structurlosen Zwischensubstand der Knochen die Kalksalze mechanisch in dem Knorpel vertheilt, wie sie in den Knochenkörperchen frei abgelagert sind, oder ob dieselben mit dem Knorpel eine chemische Verbindung eingegangen seien, versuchte man eine solche Verbindung künstlich darzustellen. Zu dem Ende wurde einer verdünnten Lösung von gewöhnlichem Leim eine Lösung von basisch phosphorsaurem Kalk in Salzsäure zugesetzt in geringer Quantität, die Säure mit Ammoniak gesättigt, der Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verbrannt. Der Niederschlag enthielt in 100 Th.: 81,4 basisch phosphorsauren Kalk und 18,6 Leim.

Bei Wiederholung desselben Versuchs und mit Anwendung von aus Knochenknorpel bereitetem Leime, dessen Lösung im Ueberschusse mit der Lösung der Knochenerde in Salzsäure vermischt und mit Ammoniak gefällt wurde, enthielt der von drei verschiedenen Bereitungen herrührende Niederschlag: 28,2—27,4—24,4 pCt. Leim. Diese Verhältnisse scheinen also sehr dafür zu sprechen; dass die structurlose Zwischensubstanz der Knochen aus einer chemischen Verbindung der Knochenerde mit der leimbildenden Materie bestehe. Mit Zugrundelegung des von MULDER bestimmten Atomgewichts des Leims, müsste eine Verbindung von 1 Atom Knochenerde u. 1 Atom Leim 26,2 pCt. Leim enthalten.

Es mag hier bemerkt werden, dass nach MARCHAND die MULDER'schen analytischen Resultate über Leim sich sehr gut mit der Formel $C_{40}\ H_{62}\ N_{12}\ O_{15}$ vertragen (wobei das Atomgewicht 3 Mal so gross wird, als MULDER annimmt) was auch mit den vorhandenen Analysen der gerbsauren Leimverbindungen übereinstimmt; dann ist Leim = Protein + $N_2\ O_3$. Das leimgebende Gewebe der Sehnen hat ganz dieselbe Formel, wenigstens fand MARCHAND für durch Alkohol und Aether erschöpfte Kalbsfusssehnen in 2 Versuchen:

C	50,21	50,30	40 =	3000,0	50,52
H	6,75	6,82	62 =	387,5	6,52
N	18,01	17,84	12 =	1050,0	17,69
O			15 =	1500,0	25,27
				5937,5	100,00

Ein Beweis mehr, dass, wie schon CHEVREUL zeigte, die Leimbildung blos in einer Umsetzung der Elemente besteht. Der lange gekochte Leim würde dann = $C_{40}\ H_{60}\ N_{12}\ O_{19}$ sein, also durch Verlust von H_2O und Aufnahme von 5 O sich bilden. MARCHAND nennt das leimbildende Gewebe Collagen, das chondrinbildende Chondrigen.

B. Fossile Knochen: MARCHAND* hat analysirt *a)* einen Bärenknochen aus der Gailenreuther Höhle nahe am Boden, *b)* einen dergl. aus beträchtlicher Tiefe, *c)* einen fossilen Hirsch-Oberschenkel unbekannten Fundorts:

	a.	*b.*	*c.*
Thierische Substanz	4,20	16,24	7,25
Phosphors. Kalk	62,11	56,01	54,15
Kohlens. Kalk	13,24	13,12	19,26
Schwefels. Kalk	12,25	7,14	12,24
Fluorcalcium	2,12	1,96	2,08
Phosphors. Magnesia	0,50	0,30	2,12
Kieselerde	2,12	2,15	—
Eisenoxyd, Manganoxyd etc.	3,46	3,08	2,90
	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass die organische Substanz bei dem tiefer liegenden Knochen weniger abgenommen hat. Auffallend ist die Menge des

* A. a. O.

Fluorcalciums und die grosse Menge des kohlens. Kalks im Hirschknochen. Der Gyps ist natürlich Resultat äusserer Einwirkung.

Bischoff* in Zwickau hat mit den kürzlich bei Oelsnitz aufgefundenen fossilen Knochen eine Reihe von Versuchen angestellt, besonders um leicht anwendbare chemische Kriterien fossiler und nicht fossiler Knochen aufzufinden. Er fand natürlich, dass sich fossile Knochen um so schneller und mit Hinterlassung eines desto geringen Rückstandes in Salzsäure auflösen, je älter sie sind; frische Knochen lösen sich stets langsamer auf. Die salzsaure Lösung fossiler Knochen fand B. stets sehr stark gefärbt und eisenhaltig (was natürlich von der Lagerstätte abhängt). Der Knorpel der fossilen Knochen löste sich z. Th. in kochendem Wasser, fast vollständig in Kalilauge, bei längerer Digestion auch vollständig in Salzsäure.

C. Pathologisch veränderte Knochen: Osteomalacische Knochen sind wieder vielfach untersucht worden. Rees (a. a. O.) fand bei einem Individuo in der *Fibula* 32,5, in der Rippe 30,0, im Wirbel 26,1 p. c. feuerbeständige Substanz. — Bogner** fand in folgenden Knochen eines an Osteomalacie in hohem Grade leidenden 32jährigen Mannes:

	Schädel.	*Radius.*	*Femur.*	*Patella.*
Knorpel u. Gefässe	65,85	63,42	69,77	70,60
Phosphors. Kalk	26,92	28,11	23,50	23,23
— Magnesia	0,98	1,07	0,97	0,94
Kohlens. Kalk	5,40	6,35	5,07	5,03
Natron u. Spur von Eisen und Mangan	0,85	1,05	0,69	0,64
	100,00	100,00	100,00	100,44

Marchand (a. a. O.) fand in verschiedenen Knochen eines rhachitischen Kindes Folgendes:

	Rückenwirbel.	*Radius.*	*Femur.*	*Sternum.*
Knorpel	75,22	71,26	72,20	61,20
Fett	6,12	7.50	7,20	9,34
Phosphors. Kalk	12,56	15,11	14,78	21,35
Phosphors. Magnesia	0,92	0,78	0,80	0,72
Kohlens. Kalk	3,20	3,15	3,00	3,70
Schwefels. Kalk u. schwefelsaures Natron.	0,98	1,00	1,02	1,68
Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen etc.	1,00	1,20	1,00	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00

Es bestätigt sich also abermals die bekannte Abnahme der phosphorsauren Erden bei der Osteomalacie und zwar ist diese, bei allgemein verbreiteter Krankheit, gerade am bedeutendsten in den Kno-

* v. Leonhard und Bronn neues Jahrb. der Mineral. 1842. S. 145.

** Valentin's Repertor. 1842. S. 394.

chen der Wirbelsäure und den Röhrenknochen der Extremitäten. Der phosphors. Kalk wird dabei durch den Urin abgeschieden; in dem von M. untersuchten Falle enthielt der Urin 5—6mal mehr phosphors. Kalk als gewöhnlich; zugleich ist der Harn reich an Milchsäure und der Heilplan würde also namentlich auf Beschränkung der Milchsäurebildung gerichtet sein müssen, indem man stärke- und zuckerhaltige Nahrungsmittel und Milch vermeidet, dafür aber eine mehr animalische, an phosphors. Kalk reiche Diät substituirt. — Der Knorpel rhachitischer Knochen giebt nach M. beim Kochen weder Leim noch Chondrin.

Marchand hat ferner arthritische Knochen und zwar den mit Tophen am Gelenke besetzten Oberschenkelknochen und den anscheinend gesunden Vorderarmknochen eines gichtischen Mannes untersucht und ebenfalls eine Abnahme der erdigen Theile durch das ganze Knochensystem gefunden, nämtich:

	Oberschenkel.	Vorderarm.
Thier. Substanz	46,32	45,96
Phosphors. Kalk	42,12	43,18
Phosphors. Magnesia	1,01	0,99
Kohlens. Kalk	8,24	8,50
Fluorcalcium etc.	2,31	1,37
	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der Concretionen an dem Oberschenkelknochen stand mit der Zusammensetzung des Knochens in gar keinem Zusammenhange, denn diese Concretionen bestanden aus 34,2 harns. Natron, 2,12 harns. Kalk, 7,86 kohlens. Ammoniak, 14,12 Chlornatrium, 6,80 Wasser, 32,53 thier. Substanz.

Endlich hat H. Nasse (Journ. für prakt. Chem. XXVII. S. 274 bis 280) eine ziemliche Anzahl von Knochen kranker Menschen untersucht, wobei er stets von jedem Individuo eine Rippe wählte. Die Rippenstücke wurden von Knorpeln und Knochenhaut befreit, frisch gewogen, dann bei 100° getrocknet, wieder gewogen, hierauf durch Aether der Fettgehalt bestimmt, dann durch Calcination die organische Substanz zerstört, aus der Asche erst die löslichen Salze ausgezogen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und aus der Lösung der phosphors. Kalk durch Ammoniak, dann der kohlens. Kalk durch oxalsauren Ammoniak und zuletzt die Magnesia durch phosphorsauren Natron-Ammoniak gefällt. Die Ergebnisse der 15 Analysen sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Fett	2,17	14,35	2,78	34,70	2,39	9,83	14,46	2,78
Gallerte (Eiweiss, Faserstoff)	52,10	37,17	39,33	31,36	44,02	42,02	37.56	41,77
phosphors. Kalk	35,96	39,53	48,70	27,84	37,39	43,69	40,74	47,93
kohlens. Kalk	8,15	6,34	6,67	5,22	13,08	2,79	6,11	6,52
in W. lösl. Salze	0,60	0,43	0,59	0,60	0,61	0,56	0,49	0,54
kohlens. Magnesia	1,02	0,23	0,28	0,28	2,51	0,21	0,35	0,36
Verlust		1,95	1,65	0		1,35	0,29	

	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Fett	3,75	2,27	6,82		14,37	11,63	
Gallerte (Eiw., Faserstoff)	41,02	44,96	40,56	50,57	37,48	44,93	45,19
phosphors. Kalk	44,21	43,85	45,44	36,41	41,10	37,33	45,85
kohlensaurer Kalk	10,37	7,11	5,58	12,44	5,96	4,71	7,07
in W. lösl. Salze	0,47	0,58	0,52	0,48	0,50	0,46	0,44
kohlens. Magnesia	0,18	1,23	1,08	0,10	0,04	0,06	0,22
Verlust	0			0	0,55	0,86	1,23

Es sind diese Verhältnisse procentisch auf die getrockneten und nicht auf die frischen Knochen berechnet, weil der Wassergehalt durch den Zutritt der Luft so veränderlich ist. Im Durchschnitte betrug derselbe 42,8 pCt., nämlich in den einzelnen Fällen: I. 42,1. — II. 36,6. — III. 51,85. — IV. 40,7. — V. 54,3. — VI. 45,1. — VII. 40,3. — VIII. 45,6. — IX. 43,2. — XI. 44,1. — XII. 43,1. — XIII. 37,2. — XIV. 39,9. — XV. 35,8.

Es scheint somit nicht, dass die Härte der Knochen, welche N. bei jedem im frischen Zustande bestimmt hat, mit dem Wassergehalte in einem Verhältnisse steht, noch dass in der Wassersucht das Knochengewebe mehr Wasser als sonst aufzunehmen im Stande ist.

Die einzelnen Rippen kamen von folgenden Individuen:

I. Ein 18jähriger Jüngling mit vereiterten Lungentuberkeln und Wasserkopf. Die Rippen platt und fest.

II. Eine 50jährige Frau, die früher sehr stark an *Rhachitis* gelitten, mit Geschwüren des Dickdarms und einem sechswöchentlichen mässigem Durchfalle. Die Rippen hart, dick und verbogen.

III. Ein 49jähriger Mann, mit Markschwamm des Magens, sehr abgemagert. Die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

IV. Ein 70jähriger Mann, ein starker Branntweintrinker, sehr schlecht genährt, die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

V. Ein 40jähriger Mann, seit 2 Jahren kränklich, abgemagert, mit Geschwüren des Darmkanals (und Durchfall), ohne Lungentuberkeln.

VI. Ein 17jähriger, kleiner magerer Knabe, früher scrophulös, dann epileptisch, zuletzt schlafsüchtig, mit Lähmung der Harnblase. Im Gehirn fand sich blos etwas Verhärtung, in der Lunge Brand und nur sehr wenige Tuberkeln. Die Rippen fein, dünn, leicht, elastisch.

VII. Ein ungefähr 50jähriger Mann mit einem Herzfehler und daraus entsprungener, jedoch nicht sehr beträchtlicher Wassersucht, plötzlich und daher in einem nicht sehr abgemagerten Zustande gestorben. Die Rippen sehr fest.

VIII. Ein 16jähriger Knabe, sehr abgemagert, mit Lungentuberkeln. Die Rippen auffallend saftig, so dass das *Periosteum* sich ausserordentlich leicht abziehen liess.

IX. Ein 19jähriger Jüngling, mit Lungentuberkeln im Zustande der anfangenden Erweichung, noch ziemlich gut ernährt, ohne starke

Ausleerungen und nur seit einigen Wochen erst am hektischen Fieber leidend. Die Knochen sehr fest, das *Periosteum* schwer ablösbar.

X. Ein 36jähriger, kräftig gebauter Mann, an eine ziemliche Quantität Branntwein gewöhnt, im Zustande grosser Abmagerung an einer äusserst rasch entwickelten Lungenschwindsucht gestorben. Die Rippen platt und ziemlich fein.

XI. Ein 30jähriger Mann, mit einem chronischen Gehirnleiden, an Lungenentzündung und Lungenlähmung ohne vorausgegangene Abmagerung gestorben. Die Knochen sehr hart und dick.

XII. Eine 24jährige Frau, vor 3 Wochen entbunden, mit Eiterung der Schenkelvene und eiterigem Ergusse in den Herzbeutel. Die Rippen fein gebaut.

XIII. Ein 21jähriger junger Mann, mit allgemeiner chronischer Wassersucht, die nach einer Brustfellentzündung entstanden war, durch eine Vergrösserung und Verhärtung der Milz aber unterhalten wurde. Die Rippen dünn, leicht, blutreich und fettig.

XIV. Ein 48jähriger, sehr fetter Mann, dem Branntwein in einem sehr hohen Grade ergeben, plötzlich apoplektisch gestorben. Die Rippen rundlich, nicht hart, blutreich und fettig.

XV. Ein 35jähriger magerer Mann, mit Hirnwassersucht und einem kleinen Abscesse im Gehirn. Die Rippen platt, hart, weiss und blutleer.

Im Mittel verhalten sich die thierischen Bestandtheile zu den unorganischen wie 50,12 zu 49,88. Bei Branntweintrinkern (IV und XIV) überwiegen die ersteren, im Markschwamme (III) treten sie sehr zurück; auch in Consumtionskrankheiten nehmen sie ab. — Das durch Aether ausgezogene Fett ist phosphorhaltig, grösstentheils flüssig, bei Branntweintrinkern ganz ölig. Durch Calcination der Knochen vor Ausziehung des Fettes bildet sich etwas phosphors. Kalk auf Kosten des kohlensauren. In Schwindsucht und Markschwamm steht der Fettgehalt weit unter, in Wassersucht und bei Branntweintrinkern sehr über dem Mittel, welches 9,37 p. c. beträgt. Vermehrung des Fettgehalts bewirkt in der Regel eine Verminderung der Gallerte. — Der phosphors. Kalk verhält sich zum kohlensauren im Mittel wie 41,09 zu 7,22, Zunahme des einen bedingt keineswegs Abnahme des andern oder umgekehrt. Bei der Abnahme der Erden scheint jedoch der kohlens. Kalk eher u. schneller abzunehmen, als der phosphors. — Die Menge der lösl. Salze in den Knochen ist mit nicht sehr grossen Schwenkungen im Mittel 0,52 p. c.; darin sind nach einem Versuche, zu dem 6 Rippen gemeinschaftlich dienten, enthalten: 0,253 milchs. (und kohlens.) Natron, 0,134 Chlornatrium, 0,101 phosphorsaures Natron, 0,032 schwefels. Natron. Das Kochsalz beträgt weit weniger, als im Blutserum. Das milchs. Alkali ist wohl mit der Gallerte verbunden. Die phosphors. und schwefels. Salze rühren wohl von Phosphor- und Schwefelgehalt der organischen Substanz her.

In dem Falle No. IV hat Nasse vergleichend den Rippenknochen und Rippenknorpel untersucht und gefunden:

	Knochen.	Knorpel.
Fett	34,70	3,16
Gallerte	31,36	87,70
phosphors. Kalk	27,84	2,17
kohlens. Kalk	5,22	3,07
lösliche Salze	0,60	3,08
Magnesia u. Verlust	0,28	1,90

Die Rippen enthielten 40,7, die Knorpel 54,8 p. c. Wasser. Im Knorpel macht der kohlens. Kalk $^2/_5$ des ganzen Kalkgehaltes aus. Die löslichen Salze sind im Knorpel in auffallend grosser Menge vorhanden.

Ueber eine neue Säure des Chlors, von Millon.

Der Verf. hat abermals eine neue Säure des Chlors entdeckt*, wodurch der Vorschlag Gay-Lussac's, die unterchlorige Säure jetzt chlorige Säure zu nennen, wahrscheinlich unannehmbar wird, da sich die neue Säure, mit der Formel $Cl_2 O_3$ zwischen die Chlorsäure und unterchlorige S. einschiebt und also mit Recht den Namen der chlorigen Säure tragen wird. Es ist bekannt, dass die früher sogenannte chlorige S. von Gay-Lussac & Soubeiran (oder Unterchlorsäure von Millon) $= Cl_2 O_4$ keine einfache Säure ist, sondern mit Alkalien in überchlorsaures u. unterchlorigsaures Salz zerfällt; Millon hat jedoch an dem Silbersalze, welches er durch Zersetzung des auf diese Art erhaltenen, angeblich unterchlorigs. Kalis erhielt, die Zusammensetzung $Cl_2 O_3$, AgO beobachtet und schloss daraus, dass die Verbindung $Cl_2 O_3$, deren Existenz bekanntlich schon Stadion in dem durch conc. Schwefels. aus chlors. Kali entwickelten Gase behauptete, wirklich existire.

Millon hat nun gefunden, dass sich die chlorige Säure $Cl_2 O_3$ stets bei Desoxydation der Chlorsäure bildet, selbst aber die beständigste aller Chlorverbindungen ist, die weder durch die meisten reducirenden Körper, noch durch einen gewissen Hitzegrad zersetzt wird. Bei Erhitzung von überchlors. Kali bildet sich daher chlorigs. Kali, welches erst bei starker Erhitzung in Chlorkalium übergeht. — Am besten erhält man die chlorige Säure, wenn man ein Gemenge von 1 Theil Weins. und 4 Th. chlors. Kali in einen Ballon bringt, darauf ein Gemenge von 6 Th. Salpeters. und 8 Th. Wasser giesst — so dass der 3—400 Cub. Cent. fassende Ballon fast bis an den Hals voll wird, hierauf den Hals des Ballons mit einem Chlorcalciumrohre

---

* Die jedoch mit der chlorigen S. Stadion's übereinkommt u. die Zusammensetzung der früher von Liebig u. Soubeiran hypothetisch in den Bleichsalzen angenommenen chlorigen Säure hat.

Die Red.

verbindet, und an dieses entweder Woulf'sche Flaschen zu Auflösung des Gases in W., oder trockne Flaschen anfügt. Die Reaction beginnt schon bei 25° C. von selbst, wird aber durch ganz gelinde Erwärmung beschleunigt; selbst zuletzt darf man nicht über 50° C. erhitzen. Die Reaction ist beendet, wenn sich das Gemenge entfärbt.

Man erhält so das chlorigsaure Gas mit Kohlensäure gemengt. Es ist grünlich gelb, reizt heftig zum Husten, entfärbt Lakmuspapier und schwefelsaure Indiglösung, condensirt sich in starker Kälte zu einer rothen Flüssigkeit, zersetzt sich bei 57° mit leichter Detonation. Es löst sich leicht in Wasser und färbt dasselbe in geringer Menge grün, in grösserer (wenn das W. sein 5—6faches Vol. aufgelöst hat) intensiv goldgelb. Die Lösung schmeckt brennend und färbt die Haut gelb.

Die Analyse des Gases gelang am besten, wenn man es gut getrocknet durch eine mit metallischem Kupfer erfüllte und in der Länge von 7—8 Centim, erhitzte Glasröhre leitete. Man erhielt im Mittel von 3 Analysen 60,15 p. c. Chlor. Die Formel $Cl_2 O_3$ verlangt 59,65. Das spec. Gew. des Gases fand man = 2,646; die Rechnung giebt, bei Annahme einer Condensation von 2 Vol. Cl. + 3 Vol. O zu 3 Vol. $Cl_2 O_3$, 2,733.

Die chlorige S. zersetzt sich im Lichte leicht. Sättigt man den innern Raum eines Ballons von 8—10 Litres Capacität mit Feuchtigkeit und bringt dann nur einen Tropfen wässriger chloriger Säure hinein, so füllt sich der ganze Ballon allmälig mit dichten weissen Dämpfen. Der Versuch hängt nur davon ab, dass der Raum des Ballons feucht sei, sonst gelingt er in Wasserstoffgas, Kohlensäure und Sauerstoff so gut wie in atmosphärischer Luft.

Als Gas wirkt die chlorige Säure auf Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Zink und Eisen selbst in fein zertheilter Gestalt gar nicht ein, nur vom Quecksilber wird sie absorbirt. Dagegen bildet die wässrige Lösung — welche Gold, Platin und Antimon nicht angreift — mit Quecksilber Oxychlorüre, mit Kupfer, Zink und Blei Gemenge von Chlorüren und chlors. Salzen.

Mit den Oxyden verbindet sich die chlorige S. nur langsam und selbst Alkalien stehen länger als 20 Minuten mit chloriger Säure gemengt, ehe die Verbindung eintritt; Kalkhydrat absorbirt chlorigsaures Gas nicht einmal. Kali, Natron und Baryt bilden rothe, saure, nicht krystallisirbare Salze. Einige neutrale Salze können nur in Auflösung existiren, das Blei-, Silber-, Baryt- und Strontiansalz krystallisiren gut. Sie entsprechen der Formel $Cl_2 O_3$, RO. Durch verdünnte Salpeters. kann man aus ihnen die chlorige S. als gelbes, stark riechendes Gas austreiben.

Die entfärbende Kraft der chlorigen Säure wird durch die salzsaure Auflösung der arsenigen Säure nicht aufgehoben (Untersch. von Chlorgas); mit Alkalien behandelt giebt sie kein chlorsaures Salz und kann durch einen Strom von Kohlens. gänzlich aus dem Wasser ver-

drängt werden (Unterschied von dem Chloroxyd oder der alten chlorigen Säure, Unterchlorsäure.) *(Comptes rendus XV. p. 584.)*

Ueber den Leberthran der *Raja clavata* und *Raja batis* (*huile de foie de raie*) von Girardin u. Preisser.

In Deutschland werden bekanntlich unter Leberthran eigentlich nur die von *Gadus morrhua* kommenden Sorten *(huile de foie de morue, Ol. morrhuae)** verstanden. Es ist indessen bekannt, dass man in Nordfrankreich und Belgien mit demselbsn, ja nach der Behauptung einiger Praktiker mit besserem Erfolge, auch den Leberthran der genannten zwei *Raja*-Arten verwendet. Die folgende Untersuchung wird zeigen, dass beide Mittel wesentlich übereinkommen (nur ist das *Ol. Rajae* reiner) und dass auch das *Ol. Rajae* Jod enthält; wahrscheinlich ebenfalls als Jodkalium, wie diess Gmelin vom *Ol. Morrhuae* gezeigt hat. Indessen wird sich vielleicht hier ebenfalls die dort beobachtete Unbeständigkeit des Jodgehaltes zeigen und es wird noch mannichfacher Untersuchungen bedürfen, um darüber zur Gewissheit zu kommen, welche Sorten dieser beiden Leberthranarten wirklich stets Jod enthalten (wahrscheinlich die braunen und braunblanken) und ob es eine giebt, die eine gewisse Constanz des quantitativen Jodgehalts zeigt. Wenn übrigens die Verf. aus dem Umstande, dass das *Ol. Rajae* ausser der Jodverbindung eben nur Fett enthält, den schon beim *Ol. Morrhuae* gemachten Schluss wiederholen, dass also alle Wirksamkeit des Mittels vom Jodgehalte abhängen müsse, so ist dabei zu erinnern, dass die Gültigkeit dieses Schlusses aus medicinisch-praktischen Gründen doch mindestens zweifelhaft ist.

Das von dem Verf. untersuchte *Ol. Rajae* war von der Art, wie sich Dr. Vingtrinier in Rouen desselben wiederholt in den bekannten Fällen mit Erfolg bedient hat. Vingtrinier hatte sich dasselbe selbst durch Auskochen der Rajalebern mit Wasser, Abschöpfen des auf dem W. schwimmenden Oeles und Klären durch Decantation bereitet. Es ist hellgelb, riecht nach Wallfischthran, hat ein spec. Gew. von 0,928, röthet Lakmus nicht, setzt beim Stehen eine weisse, feste Substanz ab, was sich nach dem Abfiltriren des Absatzes noch 4—5mal wiederholt, worauf dann das Oel klarer ist, als vorher und auch weniger stark riecht. Die abgeschiedene weisse Substanz wurde noch nicht näher untersucht, scheint aber jener gleich zu sein, die sich aus dem Fischthrane absetzt. Das *Ol. Rajae* giebt an Wasser nichts ab. 100 Theile Alkohol von 89 p. c. lösen bei + 10° 1,5 Th.

---

* Um künftig Verwechselungen zu verhüten, wird es gut sein, die Namen *Oleum Morrhuae* und *Oleum Rajae* für die beiden Hauptarten des Leberthrans bestimmt einzuführen.

auf, bei 100° 14,5 Th. 100 Th. kochender Aether lösen 88 Th. des Oeles auf, doch scheidet sich der grösste Theil beim Erkalten wieder ab.

Chlorgas färbt das *Ol. Rajae* merkwürdiger Weise nicht braun (was es mit dem andern Leberthrane so schnell thut)*, zerstört auch den Geruch nicht, beschleunigt aber die Abscheidung der bereits erwähnten weissen Substanz. Conc. Schwefelsäure färbt das *Ol. Rajae* hellroth, beim Schütteln mit der Zeit dunkelviolett (*Ol. Morrhuae* wird schnell schwarz); Salpeters. verändert das *Ol. Rajae* nicht (*Ol. Morrhuae* wird bräunlich-orange). Geklärtes *Ol. Rajae* bildet mit Aetzkali leicht eine gelbliche, weiche, in Wasser lösliche Seife; Weinsäure scheidet daraus Margarins. und Oelsäure ab, und die Mutterlauge enthält Phocensäure und viel Glycerin.

Die Jodverbindung lässt sich dem Oele weder durch Behandlung mit Wasserdämpfen, noch durch Alkohol entziehen. Wenn man dagegen die Kaliseife des Oeles durch eine Säure zersetzt, filtrirt, die Mutterlauge abraucht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst dieser Jodkalium auf. — Am besten wird der Jodgehalt nachgewiesen, wenn man das Oel mit Aetznatronlauge in Ueberschuss verseift, einige Zeit kocht, Alles zur Trockne bringt, die Seife in einem verschlossenen Tiegel, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak verkohlt, die Kohle mit kochendem Alkohol von 96° auszieht und die Lösung verdunstet. Es bleibt reines Jodkalium zurück. 1 Litre *Ol. Rajae* gab 0,18 Centigr. Jodkalium, eine gleiche Menge dunkelstes *Ol. Morrhuae* nur 0,15 Cent.; wenn also auch beim *Ol. Rajae* die dunkleren Sorten die jodreichsten sind (wie sich der Verf. ebenfalls vom *Ol. Morrhuae* versichert hat), so würde hiernach das *Ol. Rajae* stets jodreicher sein. Theils deshalb, theils seiner Anwendbarkeit in den reinen blanken Sorten halber wird man es wohl dem *Ol. Morrhuae* vorziehen müssen. (*Journ. de Pharm.* 1842. *Juin p.* 503—507.)

Ueber eine Schwefelungsstufe des Wismuths, von Werther.

Den in neuerer Zeit wiederholt aufgestellten Beweisen für die Richtigkeit der älteren Annahme über das Wismuthoxyd und das Atomgewicht des Wismuths gesellt sich hier ein neuer bei.

Man hat bisher mit Bestimmtheit nur das dem Oxyd entsprechende Schwefelwismuth gekannt; die Zusammensetzung des natürlichen ist analytisch von Rose und Wehrle, die des künstlich durch Zusammenschmelzung von Schwefel und Wismuth dargestellten synthetisch von Lagerhjelm zu 81,5 Wismuth und 18,5 Schwefel bestimmt

---

* Zur Vergleichung diente ein sehr dunkles, übelriechendes *Oleum Morrhuae.*

worden. Philips hat zu zeigen gesucht, dass die Winkel des natürlichen prismatischen Wismuthglanzes und der künstlichen Nadeln dieselben seien. Dem Verf. schien indess durch diese Versuche die Identität der künstlichen und natürlichen Krystalle noch nicht erwiesen. Eine vorläufige Untersuchung künstlicher Krystalle zeigte ihm nämlich, dass das spec. Gew. derselben = 7,14 sei, dass sie bei Erhitzung im Kölbchen kein Schwefelsublimat gaben und dass sie 84,683 Wismuth, 0,873 Kupfer, 1,99 Nickel und 12,151 Schwefel enthielten. Er hielt es für nöthig, sich die Verbindung noch einmal aus ganz reinem Material darzustellen.

Er nahm daher reines, fein gepulvertes Wismuth (21 Gr.) und trug es in mehr als die Hälfte seines Gewichtes (12 Gr.) schmelzenden Schwefels. Die Verbindung war bröcklig, schwärzlich-grau und wog 25,5 Gr. Das Wismuth hatte also kaum 1/4 seines Gewichtes Schwefel aufgenommen, und als die Verbindung in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum starken Rothglühen erhitzt wurde, gab sie noch eine kleine Quantität Schwefel ab und war an der untern Hälfte geschmolzen, indem sich die Farbe in ein helles Grau umgeändert hatte. Nachdem die Masse lange Zeit bei einer Rothglühhitze, so stark sie nur eine Weingeistlampe geben kann, erhalten war, schmolz dennoch der obere Theil derselben nicht. Im Innern der geschmolzenen Masse hatten sich kleine, unscheinbare nadelförmige Krystalle gebildet, aber zu wenig, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können. Man nahm daher 10 Unzen Wismuth, trug sie in 6 Unzen schmelzenden Schwefel und erhitzte die Masse in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum vollständigen Schmelzen. Rasch erkaltet, zeigte sie ein strahlig-krystallinisches Gefüge von stark glänzender hellgrauer Farbe, in dessen Mitte sich eine kleine Druse der oben erwähnten Krystalle gebildet hatte, die aber ebenfalls zu einer Analyse nicht völlig ausreichend waren. Dabei konnte man im untern Theile der geschmolzenen Masse kleine Kugeln von Wismuth wahrnehmen. Dieselbe Operation wurde daher mit 2 1/2 Pfund Wismuth und 3/4 Pfund Schwefel wiederholt. Nach dreimaligem Umschmelzen in einer Probirtute unter erneutem Zusatze von Schwefel, wobei das Wismuth ungefähr 1/5 seines Gewichtes Schwefel aufgenommen hatte, fand sich im Innern der schnell erkalteten Masse eine grosse Druse gut ausgebildeter erkennbarer Krystalle, während die übrige Verbindung ein durchaus strahliges Gefüge und vollkommen den Charakter einer chemischen Verbindung besass.

Zwei Analysen derselben gaben 86,203– 86,340 Wismuth, 13,813 — 13,502 Schwefel. Bei Annahme des neuern Atomgewichts für Wismuth führt diess zu keiner einfachen Formel. Nimmt man dagegen das ältere = 1330,3 an, so müsste die Verbindung BiS 86,865 Wismuth und 13,135 Schwefel enthalten.

Da nun nach den neueren Untersuchungen die Reinheit des Strombeyer'schen Wismuthsuperoxyds verdächtig und fast gewiss geworden ist, dass dasselbe die angegebene Zusammensetzung nicht hat (vrgl.

Jacquelain, Centralbl. 1838. S. 296 und Frémy im heutigen Stücke); da ferner auch Regnault's Bestimmung der spec. Wärme des Wismuths und Jacquelain's Analyse der Doppelchlorverbindungen sämmtlich für das alte Atomgewicht sprechen, so wird man das gegenwärtige Ergebniss als einen weitern und sehr triftigen Beweis ansehen können. Das alte Schwefelwismuth ist also das Sesquisulfuret = $Bi_2 S_3$ (der Wismuthglanz), die künstlichen Krystalle stellen dagegen das Sulfuret Bi S dar.

Das Sulfuret unterscheidet sich vom Sesquisulfuret vorzüglich durch folgende Merkmale (abgesehen davon, dass es bis jetzt nur künstlich dargestellt worden ist): Sein Glanz ist stark weissgrau metallisch (Wismuthglanz dunkelbleigrau); das spec. Gewicht stets über 7,0 (Wismuthglanz 6,5); die Krystallform ist ein sehr dünnes und langes, aber meist sehr gut ausgebildetes und mit glatten Flächen versehenes reguläres vierseitiges Prisma mit abgestumpften Seitenkanten; vor dem Löthrohre verhält es sich wie Wismuthglanz, in der offnen Glasröhre dagegen lässt es nur schweflige S. entweichen, ohne ein Sublimat von Schwefel zu geben; in zugeschmolzenen Glasröhren schmilzt das Sulfuret weit leichter, als Wismuthglanz, und giebt ebenfalls kein Schwefelsublimat. *(Journ. f. pr. Chem. XXVII. S. 65—71.)*

Kleinere Mittheilungen.

Analysen des Paraffins von Lewy. Folgende, im Laborat. von Dumas mit Benutzung des neuen Kohlenstoffatomgew. gemachte Analysen wurden mit Paraffin angestellt, welches theils aus Schiefer von Autun, theils aus Wachs bereitet, durch wiederholte Behandlung mit Alkohol und Aether, Umdestilliren und Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol gereinigt war:

C	85,22	84,95	84,75	85,37	85,10	85,00	24 = 3600	85,20
H	14,80	14,76	14,91	14,97	14,89	14,80	100 = 625	14,78
							4225	99,98

Das spec. Gew. des Paraffindampfes, welches wegen der Nähe des Siede- u. des Zersetzungspunktes schwer zu bestimmen ist, fand man zwischen 10 und 11,8. Die Formel $C_{24} H_{100}$ giebt bei Annahme 4facher Condensation 11,8. — Der Verf. ist mit einer Arbeit über die Einwirkung des Chlors und andere Agentien auf Paraffin beschäftigt. *(Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. I. 1842. Juill. p. 395—399.)*

Ueber *Lactucarium*. Da wohl ein Unterschied zwischen dem durch Extraction bereiteten und dem durch Einschnitte ausgeflossenen *Lactucarium* nicht geleugnet werden kann, bestrebte sich Aubergier eine *Lactuca*-Art zu finden, aus der sich der Saft reichlicher gewinnen lässt, als aus *L. sativa*. Bei seinen Nachforschungen fand er, dass es zwar einige Arten von *L.* gebe, deren Saft mild und süsslich sei (z. B. *L. stricta*, *acuminata*, *elongata*), dass aber die meisten Arten wirklich *Lactucarium* geben; am reichlichsten aber die *L. altissima*, deren Stengel 9′ Höhe und 1½″ Dicke erreicht. — Der Saft der *L. altissima* ist frisch milchweiss, wird aber an der Luft bald dick und gelb,

und trocknet schnell ein unter Verlust von 71 p. c. W., indem er sich nicht selten mit krystallinischen Efflorescenzen umgiebt. Alkalien färben den frischen Saft rosenroth; Eisenoxydsalze werden braun gefällt mit überstehender grüner Flüssigkeit. Er enthält Mannit, Asparamid, ein indifferentes und ein negatives Harz, Wachs, Pectin, Eiweiss, oxals. Kali, äpfels. Kali, salpeters. und schwefels. Kali, Chlorkalium u. s. w., ferner eine krystallisirbare Substanz, welche durch Alkalien rosenroth wird, Eisenoxydsalze grün färbt, sich an der Luft, besonders in der Wärme und unter dem Einflusse von Alkalien leicht in Ulminsäure verändert und in den meisten Milchsäften vorkommt, endlich aber, als wahrscheinlichen wirksamen Stoff eine neutrale, in kaltem W. nicht, in heissem wenig lösliche, in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schüppchen krystallisirende, bittere Substanz. Dieselbe ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, nicht flüchtig. Die Lösung verliert durch Alkalien ihre Bitterkeit und Säuren stellen sie nicht wieder her. (*Comptes rendus XV. p.* 923—926.)

Metallsäuren. Frémy hat seine Beobachtungen über diesen Gegenstand fortgesetzt und fügt nun der Eisensäure u. Zinnsäure noch eine Alaunsäure, Zinksäure, Wismuthsäure und Bleisäure zu. Er hat eine aus gleichen Aequivalenten und 2 Wasseratomen bestehende kryst. Verbindung von Thonerde mit Kali dargestellt. Die Verbindungen des Zinkoxyds mit Basen sind meist deliquescirend; Alkohol scheidet jedoch aus der Lösung des Zinkoxyds in Kali lange, wasserfreie, durch W. zersetzbare Nadeln eines zweifach zinksauren Kalis ab. — Kocht man Wismuthoxyd mit Kali, so erhält man gelbe glänzende Nadeln von wasserfreiem Oxyd. Natronlösung, mit Wismuthoxyd gekocht, giebt ein wismuthsaures Natron, welches beim Kochen mit Natronüberschuss ein durch Salpeters. unzersetzbares Wismuthhyperoxyd = $Bi_2 O_4$ fallen lässt, wodurch abermals die alte Ansicht über das Wismuth bestätigt wird. — Kocht man Bleioxydhydrat mit wenig Alkali, so wird es entwässert und man erhält krystallinisches wasserfreies Oxyd; in mehr Alkali löst es sich auf und diese Lösungen geben beim Abdampfen krystallinische, in verdünnten Alkalien leichtlösliche Salze, die der Verf. bleiigsaure Salze (*plombites*) nennt. Die bleisauren Salze erhält man durch Erhitzung des braunen Bleihyperoxyds mit Alkalien auf trocknem Wege, Auslaugen und Krystallisirenlassen der Lösung. Auch das Bleioxyd giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat bleis. Kali, indem es sich höher oxydirt. Die bleisauren Salze krystallisiren gut aus alkalischen Lösungen, reines Wasser zersetzt sie. Die Mennige ist ein wahres bleisaures Bleioxyd. (*l'Institut No.* 468.)

Zinnoxydul löst sich bekanntlich in Alkalien auf. Concentrirt man eine nur schwach alkalische Lösung, so fällt nach Frémy wasserfreies Zinnoxydul nieder, ist aber das Alkali im Ueberschusse und dampft man rasch ab, so erhält man ein zinnsaures Alkali. — Kocht man Zinnoxydulhydrat mit wenig Alkali, so verliert es sein Wasser und verwandelt sich in harte, glänzende, schwarze Krystallkörner, die bei 200° decrepitiren und in die schon von Gay-Lussac beschriebene, durch Kochen von Zinnchlorür mit Ammoniaküberschuss erhaltene olivengrüne Form des Zinnoxyduls übergehen. Noch schneller erhält man die schwarze krystallinische Form durch Kochen

von Zinnoxydulhydrat mit concentrirtem Chlorkalium- oder Salmiaklösung. Suspendirt man Zinnoxydulhydrat in einer schwachen Salmiaklösung u. dampft diese ab, so erhält man ein rothes Zinnoxydul, welches durch blosses Reiben in die olivengrüne Form übergeht. (*l'Institut No.* 468.)

Stickstoffbestimmung. Fownes behauptet, die Einwürfe Reiset's gegen die Methode von Varrentrapp und Will hätten ihren Grund z. Th. in der Anwendung unreiner Substanzen. Er habe zwar auch bei der Erhitzung des reinsten Candiszuckers mit Kalikalk stets etwas Ammoniumplatinchlorid erhalten, diess habe aber in 3 Versuchen nicht über 0,06 p. c. betragen; nicht mehr gaben reine Weinsäure und Zuckerkohle. (*Chemical Gazette* 1842. *Dec. p.* 81.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Das neue

Agentur- und Versorgungs-Comptoir

des

Apotheker C. Lattorff in Breslau

Schmiedebrücke No. **42.**

empfiehlt sich unter Versicherung der reellesten Bedienung den Herren Apothekern zu An- und Verkauf von Apotheken, Fabriken u. s. w., zu Unterbringung von **Administratoren, Apotheker-Gehülfen, Chemikern etc.** und hat es sich zur Pflicht gemacht, nur bestens empfohlene Subjecte nachzuweisen.

Bei Besetzung von Stellen berechne ich den Herrn **Principalen Nichts**, dagegen aber werden die Herrn **Gehülfen** ersucht, bei Auftragertheilung den Abschriften der letzten Zeugnisse 1 Rg. Schreibegebühren beizufügen und nach erfolgtem Engagement 5 pCt. des jährlichen Gehalts als Provision zu bezahlen oder auf das zu empfangende erste Gehalt anzuweisen.

Für Term. Ostern sind mehrere gute Gehülfen-Stellen nachzuweisen.

Tübingen. Im Verlage der **H. Laupp**'schen Buchhandlung ist so eben erschienen, und an alle Buchhandlungen als Fortsetzung versandt:

Berzelius, Jacob, Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Im Deutschen herausgegeben von **F. Wöhler.** 21ster Jahrg. Heft 2 & 3. broch. Preis 5 fl. 32 kr. oder 3 Rg. 5 Ngr. (3 Rthlr. 4 gGr.)

— — — 22ster Jahrg. 2tes Heft. broch. 2 fl. oder 1 Rg. 5 Ngr. (1 Rthlr. 4 gGr.)

Sobald die noch fehlenden ersten Hefte dieser beiden Jahrgänge im Original erschienen sind, werden wir solche auch schnell liefern.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. Febr. 1843. № 6.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Versuche über den indischen Copal, von Filhol. — Ueber die Verbindungen des Zuckers mit den Basen, von Soubeiran. — Bemerkungen über Darstellung des officinellen Antimonoxyds, von Durand. — Darstellung des *Hydrargyrum aceticum*, von Cerutti. — Ueber eine neue Säure des Schwefels, von Fordos & Gélis.

KL. MITTH. Ueber Cantharidenvergiftung in chemisch-gerichtlicher Beziehung. — Die Kernsubstanz der Blutkörperchen. — Menstrualblut. — Gallenfarbstoff im Blute. — *Decoctum Zittmanni* in Pillenform. — *Aqua chalybeata* von Bewley und Evans. — *Globuli martiales.*

Versuche über den indischen Copal, von Filhol.

Wenn die Angaben über das Verhalten des Copals zu Lösungsmitteln nicht ganz übereinstimmen, und insbesondere auch der Verf. zu anderen Resultaten kam, als Berzelius und Unverdorben, so liegt diess theils in einer Verschiedenheit der Sorten, theils darin, dass sich der Copal mit dem Alter verändert.

Man unterscheidet im Handel* harten und weichen Copal. Die Hauptsorten des harten Copals sind 1) der C. von Madagascar, in grossen, stets platten, citronengelben, sehr harten Stücken, in der Kälte geruch- und geschmacklos, auf glühenden Kohlen aber einen starken aromatischen Geruch verbreitend; ziemlich selten. 2) Der indische Copal, die häufigste Sorte des Handels, stets rauh auf der Oberfläche von Sandeindrücken; die beste Sorte davon ist der fast ungefärbte, kleine, platte Stücken bildende C. von Calcutta; mit

* Die folgenden Angaben weichen ziemlich stark von denen ab, die sich gewöhnlich über die Copalsorten des Handels finden; doch wird der wahrscheinlich nicht indische Ursprung des ostindischen Copals auch durch die unten folgende Mittheilung von Perrotet bestätigt. Ueber den angeblich von Sierra Leone kommenden Copal äussert sich der Verf. gar nicht, und den westindischen scheint er für keinen ächten Copal zu halten.

Die Red.

diesem gemengt, vielleicht auch als besondere Sorte, kommen grosse, eckig-warzige, citronengelbe Stücken vor, die identisch zu sein scheinen mit den gelben, auf der Oberfläche rostfarbig rauhen, innerlich ganz durchsichtigen Copalstücken, die als Copal von Bombay vorkommen. In GUIBOURT's Sammlung gehört vielleicht hierher eine gelbe, grosse Thränen bildende, äusserlich nicht rostfarbige, aber doch rauhe Sorte. Die meisten Versuche des Verf. sind mit C. von Bombay angestellt. 3) Andere Copalsorten kommen, aber sehr selten, angeblich von Brasilien und Südafrika. UNVERDORBEN arbeitete mit afrikanischem Copal, jedoch ohne die Sorte näher zu bezeichnen. Uebrigens scheint aller Copal aus Indien zu uns zu kommen, was auch sein erster Ursprung sei, und man findet daher in dem sogen. Copal von Calcutta häufig Stücken von dem Ansehen aller oben unterschiedenen Sorten. Es findet auch ein ganz allmäliger Uebergang aus dem weissen C. von Calcutta in den gelben von Bombay Statt, so dass man beide kaum für wirklich verschiedene Sorten ansehen kann. Nur die grössere oder geringere Reinheit und auf das Aussuchen und Reinigen verwendete Sorgfalt bedingt die Unterschiede. Diese Identität des gesammten indischen Copals wird durch folgende Elementaranalysen bestätigt:

	C. von Calcutta			C. von Bombay	C. von Madagascar
	ganz weiss		gelblich		
C	80,34	80,29	80,66	79,70	79,80
H	10,32	10,52	10,57	10,40	10,78
O	9,34	9,19	8,77	9,90	9,42

Der Verf. wird also den mehr oder minder gefärbten C. von Calcutta und Bombay unter dem Gattungsnamen indischer Copal zusammenfassen.

GAY-LUSSAC fand im Copalharze 76,8 C. Diess erklärt sich aus der schnellen Oxydation des Copals an der Luft. Der Verf. trocknete ganz feines Copalpulver an der Luft bei 100° und liess es bei dieser Temp. in einem Luftstrome 3 Tage lang liegen; es enthielt dann 76,54 C. Ganz weisses Copalpulver (von einem Stücke genommen, von dem schon eine der obigen Analysen gemacht war) wurde drei Monat im Trockenofen liegen gelassen, es war dann weniger weiss und enthielt:

C	77,05	77,34
H	10,06	10,11
O	12,89	12,55

Uebrigens scheint es, als wenn sich der rein weisse harte Copal etwas langsamer an der Luft oxydire, als der gelbe. — Der Verf. erhielt von DUROZIER eine Probe sogenannten *Copal soluble*, der allerdings ohne Rückstand in Alkohol und Aether löslich und dadurch bereitet war, dass man indischen Copal mit heissem Wasser zu impalpablen Pulver zerrieb, welches in dem abfliessenden W. aufgeschlämmt wurde und sich in der Ruhe daraus absetzte; wird dieses Pulver in Blechbüchsen aufbewahrt, zu denen die Luft leicht Zutritt hat, so wird es endlich ganz auflöslich. Hiernach kann also die Veränderung

des Copals durch Oxydation auch bei gewöhnlicher Temperatur Statt finden, wenn er nur fein zertheilt ist. Dieser *Copal soluble* ist zu Firnissen ganz so gut anwendbar, wie der unveränderte und gewährt den Vortheil, schon in der Kälte ganz klare und farblose Auflösungen zu geben. Er besteht aus:

C	71,42	71,34
H	9,24	9,22
O	19,34	19,44

Die oben erwähnte, 3 Tage lang bei 100° erhaltene Copalprobe war in der That auch nach einmonatlichem Liegen fast ganz in Alkohol, vollständig in äther- oder terpentinölhaltigem Alkohol löslich geworden und enthielt nur noch 73 p. c. Copal. — Lässt man auf Durozier's *Copal soluble* Alkohol von verschiedenen Concentrationsgraden einwirken, so findet man, dass auch er noch aus mehreren Harzen besteht, doch sind einige von denen, die sich im gewöhnlichen Copal finden, verschwunden. Bei dem Zusammenreiben des Copals mit Wasser (wodurch allerdings die Oxydation oder das Löslichwerden begünstigt zu werden scheint*) wird keine irgend bemerkbare Menge eines löslichen Stoffes vom Wasser aufgenommen.

Der Verf. hat die Veränderung nicht näher untersucht, welche der Copal durch Schmelzen erleidet, wodurch er löslich in Alkohol wird. Merkwürdig ist aber, dass der geschmolzene Copal, wenn er auf einmal mit viel kaltem Alkohol oder kaltem Terpentinöl übergossen wird, sich nicht auflöst, sondern coagulirt. Eine Aenderung in der Elementarzusammensetzung scheint nicht Statt gefunden zu haben.

Der gewöhnliche indische Copal löst sich nie ganz auf, wenn er nicht eine Veränderung in seiner Constitution erlitten hat. Alkohol von 67 p. c. löst nur einen Theil auf, aus dem Rückstande nimmt absoluter Alkohol ein von dem vorigen verschiedenes Harz auf. In Aether schwillt der Copal zu einer durchsichtigen Gallerte an, aber der Verf. konnte es nie, wie Berzelius, dahin bringen, dass der aufgequollene Antheil sich in der Wärme vollständig löste; vielleicht geschieht diess, wenn man ihn längere Zeit an der Luft stehen lässt. Uebrigens wissen wir, dass die Auflösung des unlöslichen Theils zum Theil durch den löslichen vermittelt werden kann; doch beobachtete der Verf. nie eine so vollständige Auflösung des indischen Copals in Alkohol, wie sie Unverdorben an sogenanntem afrikanischem Copal fand. Auch Terpentinöl, Lavendelöl, Rosmarinöl bilden eine aufgequollene Gallerte mit dem Copal, die sich eben so wenig ganz auflöst.

Uebergiesst man gepulverten indischen Copal mit Ammoniak, so entsteht selbst in der Wärme keine Gallerte, wohl aber geschieht diess sogleich, wenn man dann heissen Alkohol zugiesst. Die entstehende Gallerte ist sehr fein; beim Filtriren läuft eine klare Flüssigkeit durch, welche viel Harz aufgelöst hat, aber die Gallerte auf dem Filter bleibt ungelöst. Auch diese Resultate sind denen von

* Auch die Auflösung des Sandarakpulvers erfolgt leichter, wenn man es mit Wasser wäscht.

Berzelius fast entgegengesetzt. — Aetzkalilauge löste in der Kälte den indischen Copal nicht auf, beim Kochen entstand ein schwammiges, auf der Oberfläche schwimmendes Coagulum, das sich selbst durch mehrtägiges Kochen nicht auflösen wollte, nur etwa 1 p. c. des ganzen Copals war in Auflösung gegangen. Dieser Versuch wurde mit verdünnter und concentrirter Kalilauge mit gleichem Erfolge angestellt. Beim Eintrocknen der Masse zeigte sich zuletzt der schon von Berzelius beobachtete Geruch nach Copaivabalsam. Die Verbindung des löslichen Copalharzes mit Kali ist in Wasser löslich, wird aber durch Alkaliüberschuss sogleich niedergeschlagen.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Copalpulver unter Erwärmung und Entwicklung von etwas schwefliger Säure; die Säure nimmt Harz auf, was durch Wasser niedergeschlagen werden kann, aber eine vollständige Lösung findet nicht Statt. — Salpetersäure in grossem Ueberschusse löst in der Kälte den Copal zum Theil, in der Hitze findet Zersetzung und vollständige Auflösung Statt.

Das einzige sichere Mittel, eine vollständige Copalauflösung zu erhalten, ist das Schmelzen des Copals und Uebergiessen mit kochendem Alkohol oder sehr heissem Terpentinöl.

Diese Versuche bestätigen also im Allgemeinen wieder das Zusammengesetztsein der natürlichen Harze aus mehreren Verbindungen verschiedenen Sauerstoffgehalts, von denen die sauerstoffreicheren die löslicheren sind; so wie dass durch Oxydation der Luft ein Uebergang der unlöslichen Harze in lösliche Statt finden kann, weshalb bei der Analyse von Harzen Einwirkung von Wasser und Luft möglichst zu beschränken ist, falls man die Bestandtheile wirklich so erhalten will, wie sie vorhanden waren.

Analyse des harten indischen Copals. Der Verf. hat nun nach diesen Grundlagen die Harze des indischen Copals getrennt und darin ebenfalls fünf verschiedene Harze gefunden, die jedoch mit den von Berzelius und Unverdorben aus dem afrikanischen Copal dargestellten nicht ganz übereinkommen. Die Elementaranalysen der Harze geben Resultate, die in sehr guter Uebereinstimmung mit den neuen Arbeiten über die Zusammensetzung der Harze stehen.

Copalpulver wurde durch Alkohol von 67 p. c. erschöpft, die Lösung filtrirt und sogleich durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt. Der sehr reichliche flockige grünlichblaue Niederschlag wurde abfiltrirt und rasch unter möglichstem Ausschlusse der Luft getrocknet. Bei 40—50° schmilzt er und giebt etwas äther. Oel aus, bei 100° äther. Oel und Wasser. Nach dem Erkalten bildet er dann eine grünlichblaue, durchsichtige, zerreibliche Masse. Aether zieht aus dieser Masse eine blaue Verbindung aus, aus welcher man das Alphaharz abscheiden kann. Der unbedeutende Rückstand enthält mehrere Resinate. — Die alkoholische Copallösung, aus der das Kupfer-Alpharesinat gefällt ist, sieht grün aus und hält das Betaresinat des Kupferoxyds aufgelöst. Der in Alkohol von 67 p. c. unlösliche Antheil des Copals ist zähe, er giebt an kochenden absoluten Alkohol ein Gemenge der beiden genannten

Harze mit einem dritten, dem Gamma-Harze, ab. — Das im absoluten Alkohol Ungelöste ist weich und elastisch, in alkoholischer Kalilauge löst es sich zum Theil, und aus der filtrirten Lösung fällt Schwefelsäure Gammaharz, gemischt mit etwas Deltaharz. Aus dem in alkoholischer Kalilauge unlöslichen Rückstande zieht Alkohol von 25 p. c. eine kleine Menge Kali-Deltaresinat aus. Der letzte Rückstand ist endlich das gegen Lösungsmittel ganz indifferente, durch Oxydation aber mit der Zeit löslich werdende Epsilon-Harz. — Auffallend ist hier das Betaharz mit in Alkohol löslicher Kupferverbindung, welches im afrikanischen Copal gar nicht vorzukommen scheint. Uebrigens ist schwer zu entscheiden, ob die durch Alkalien abgeschiedenen Harze ganz so schon vorhanden waren; einerseits ist das ohne Alkalien erhaltene Gammaharz ganz dem aus der Kalilösung gefällten gleich, andererseits aber ist Thatsache, dass Copalpulver, mit Kalilauge befeuchtet, an der Luft allmälig dunkelroth wird.

Alphaharz. Man löst das oben erwähnte Kupfer-Alpharesinat in salzsäurehaltigem Alkohol auf, und verdünnt die Lösung mit vielem Wasser, wäscht das gefällte Harz mit kochendem säurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser aus, und trocknet es so schnell als möglich. Man kann auch aus der Lösung der Kupferoxydverbindung in salzsäurehaltigem Alkohol das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen, die Lösung nachher geradezu abdampfen, und das Harz durch Wiederauflösen in schwachem Alkohol von abgeschiedenem Schwefel reinigen. Frisch bereitet ist dieses Harz weich und in jeder Beziehung dem burgundischen Peche ähnlich, auch enthält es noch etwas äther. Oel, das es durch Kochen mit Wasser abgiebt. Bei 100° getrocknet schmilzt es, wird durchsichtig und citronengelb, nach dem Erkalten ist es sehr spröde. Es löst sich vollständig in Alkohol, in Weingeist von 72 p. c., in Aether und in Terpentinöl; auf Kohlen verbreitet es einen angenehmen Geruch. Die Verbindungen dieses Alphaharzes mit Basen lösen sich in Aether, aber, mit Ausnahme des Kaliresinats, nicht in Alkohol; das Kaliresinat ist auch in Wasser etwas löslich, wird aber durch Alkaliüberschuss gleich gefällt. Metallsalze geben in den Lösungen des Alphaharzes gefärbte und gelatinöse Niederschläge. Die Kupferoxydverbindung ist grünlichblau und enthält 11,34 p. c. Kupferoxyd (Atomgew. des Harzes 3911). Die Bleioxydverbindung ist weiss, im geschmolzenen Zustande ebenfalls durchsichtig, enthält 26,17—26,32 p. c. Bleioxyd (Atomgewicht des Harzes 3919). Die Ammoniakverbindung löst sich in Alkohol, sie giebt ihr Ammoniak nur durch langes Kochen vollständig ab. — Dieses Harz ist also bis auf die gelbe Färbung dem Alphaharze Unverdorben's aus dem afrikanischen Copal sehr ähnlich. Es scheint also, als ob Unverdorben's Copal jene Sorte gewesen sei, die Guibourt als *Copal des Hottentots* bezeichnet, welche in der That fast ungefärbt ist. — Der Verf. analysirte theils das aus der Kupferverbindung wie oben abgeschiedene und bei 100° getrocknete Harz, theils die sorgfältig aus der alkoholischen Lösung des

reinen, in Wasserstoffgas getrockneten Harzes durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällte, mit Alkohol ausgewaschene und mit derselben Vorsicht getrocknete Bleiverbindung. Er erhielt:

	Freies Harz.		Harz der Bleiverbindung.			
C	76,91	76,76	76,61	77,12	40 = 3000,0	77,18
H	10,13	10,12	10,20	10,03	62 = 387,5	9,93
O	12,96	13,12	13,19	12,85	5 = 500,0	12,89
	100,00	100,00	100,00	100,00	3887,5	100,00

Die Formel C_{40} H_{64} O_5 würde zwar ein Atomgew. = 3900 geben, aber die procentische Zusammensetzung ergäbe dann eine zu grosse Abweichung, namentlich einen Verlust im Wasserstoffe. Uebrigens zeigen die Analysen schon, wie schwer es ist, die Harze vor jeder Oxydation zu schützen.

Betaharz. Dieses wird leicht erhalten, wenn man aus der erwähnten grünen alkoholischen Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällt u. s. w. Wollte man die Lösung mit Salzsäure und dann mit Wasser versetzen, so würde sich das Harz, wegen seiner Löslichkeit in verdünntem Weingeiste nur unvollständig abscheiden, und noch dazu als eine Art von Emulsion. Das mit heissem W. ausgewaschene und durch Auflösen in kaltem schwachen Alkohol gereinigte Harz ist weich, durchsichtig, weit unter 100° schmelzbar, leichter als Wasser, in Alkohol, Aether und Terpentinöl in allen Verhältnissen löslich. Bei langem Schmelzen oder Kochen mit destillirtem Wasser giebt es viel ätherisches Oel ab und wird dann dem vorigen Harze ganz ähnlich, nämlich spröde und citronengelb. Diess tritt auch ein, wenn man das Schmelzen in einem Wasserstoffgasstrome vornimmt. — Die Verbindungen mit Basen sind den Alpharesinaten sehr ähnlich, sie lösen sich aber nicht blos in Aether, sondern auch in Alkohol. Die Kupferoxydverbindung ist rein grün, bei nicht ganz 100° zu einer völlig durchsichtigen Masse schmelzbar. Die Bleioxydverbindung versuchte der Verf. dadurch zu bereiten, dass er das Betaharz längere Zeit mit einem Ueberschusse von Bleioxyd schmolz, die Masse dann mit Alkohol auszog und die Lösung verdampfte. Man erhielt dabei zwar stets durchsichtige, leicht schmelzbare Verbindungen, deren Bleioxydgehalt aber zwischen 25 und 28 p. c. schwankte, so dass eine Analyse unnütz erschien. Die alkalischen Betaresinate sind zäh. — Das Betaharz scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie das Alphaharz:

C	76,85	77,04
H	10,08	10,03
O	13,07	12,93
	100,00	100,00

Gammaharz. Wenn man die durch Behandlung des Copals mit absolutem Alkohol erhaltene Lösung durch essigsaures Kupfer fällt, den Niederschlag trocknet und mit Aether behandelt, so bleibt Gammaresinat ungelöst, aber in sehr geringer Menge. Besser und

reichlicher erhält man das Gammaharz, wenn man den in absolutem Alkohol unlöslichen Copalantheil mit alkoholischer Kalilauge auszieht, die filtrirte Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, den Niederschlag vollständig mit Wasser auswäscht, trocknet und durch Wiederauflösung in absolutem, mit etwas Aether versetztem Alkohol von beigemengtem Deltaharz reinigt. — Das Gammaharz ist weiss, pulvrig, sehr leicht, schwerer schmelzbar, als die vorigen, löslich in Alkohol und Aether. Seine Verbindungen sind weder in Alkohol, noch in Aether löslich, nur das Kaliresinat löst sich ziemlich gut in Alkohol, auch in alkoholischer Kalilösung, wenig in Wasser. Die Kupferverbindung ist blau und pulvrig; die Bleiverbindung weiss, schwer schmelzbar. — Dieses Harz, welches die grössere Masse des Copals bildet, enthält weniger Sauerstoff, als die vorigen und scheint $= C_{40}H_{62}O_3$ zu sein:

C	80,70	80,53
H	10,43	10,66
O	8,87	8,77
	100,00	100,00

Das Deltaharz wurde in zu kleiner Menge erhalten, um analysirt werden zu können; frisch gefällt ist es gallertartig; getrocknet, ein weisses, in Alkohol und Aether unlösliches, aber in alkoholischer Kalilauge lösliches Pulver von ziemlich hohem Schmelzpunkte.

Epsilonharz. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Copals wird durch Alkohol von 72 p. c. erschöpft, aus dem Rückstande durch Kochen mit Weingeist von 25 p. c. Deltaharz ausgezogen, das Ungelöste erst mit saurem, dann mit reinem kochendem Wasser gewaschen. Das zurückbleibende Harz bildet gallertartige, in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge unlösliche Klümpchen, welche zu harten Körnern eintrocknen. Pulverisirt man diese und lässt sie an der Luft liegen, so werden sie allmälig löslich. Mit Basen lässt sich das Epsilonharz nicht verbinden. Es scheint $= C_{40}H_{62}O_2$ zu sein.

C	81,16	81,68
H	10,54	10,43
O	8,30	7,89
	100,00	100,00

Der Verf. wird nun zunächst auch den durch Oxydation des Copalpulvers erhaltenen *Copal soluble* näher untersuchen.

Weichen indischen Copal, im Handel als 1/4 harter in grossen, ganz weissen, kugligen Thränen von 60—80 Grm. Gewicht vorkommend (äusserlich erdig und unrein, innen aber wasserhell), der bei 100° schmolz, in Terpentinöl schon in der Kälte vollständig, in absolutem Alkohol aber nur wenig löslich war, hat der Verf. analysirt und gefunden:

C	85,30	85,36
H	11,50	11,53
O	3,20	3,11
	100,00	100,00

diess, so wie die grosse Aehnlichkeit mancher weicher Copalsorten mit dem Animeharze sprechen ganz für des Verf. Ansicht, dass alle Harze vom Animeharze an durch den weichen Copal zum indischen Copal und Copal von Madagascar nur eine fortlaufende Reihe mit steigendem Sauerstoffgehalte bilden. Der Verf. wird nächstens auch den Copal von Madagascar, so wie das Animeharz näher untersuchen.

Der Verf. schliesst seine Abhandlung mit einer Uebersicht der Resultate von Johnston, Rose, Hess und Laurent über andere Harze, die wir natürlich übergehen können, da alle diese Arbeiten sich im Centralblatte vorfinden. *(Journ. de Pharmacie* 1842. *p.* 301—309 *und* 507—524.*)*

Perrotet bestätigt durch Autopsie, dass die auf Madagascar (und vielleicht auch den gegenüberliegenden Theilen Afrikas) einheimische *Hymenaea verrucosa (Trachylobium Hornemannianum Hayne)*, welche schon Commerson und Gaertner beschrieben, Guibourt und Martius ebenfalls als Copalpflanze aufgeführt haben, und von dem die bekannten klaren Copalstücke mit eingeschlossenen Schmetterlingsblüthen kommen, die Mutterpflanze des Copals von Madagascar und wahrscheinlich auch alles ostindischen Copals sei; denn nach Aussagen ostindischer Kaufleute wird der von Ostindien aus nach Europa kommende Copal gar nicht in *Indien* gesammelt, sondern durch arabische Schiffer aus Mascate und Zinzibar nach den ostindischen Handelsplätzen gebracht. Diese Leute sollen ihn an den Küsten von Afrika und Madagascar sammeln. So viel ist sicher, dass die Mutterpflanze des sogenannten westindischen Copals, *Hymenaea courbaril*, weder in Ostindien, noch in Afrika oder den nahen Inseln bis jetzt beobachtet worden ist, eben so wenig kommt die *H. verrucosa* in Ostindien vor. Gäbe es also einen wirklich ostindischen Copal, so müsste er von einem andern Baume stammen. Nur in sofern hat P. Unrecht, als er sich für den ersten Entdecker der wahren Abstammung des Copals von Madagascar hält. — Bei dieser Gelegenheit reclamirt er sich auch die Ehre der Entdeckung der wahren Mutterpflanze des *Bdellium*, nämlich der *Heudelotia africana Rich.* (eine *Rhus* verwandte Pflanze), eines dornigen Strauches (den Caillé übrigens auch als wirklichen Baum gesehen hat, wodurch sich Guibourt's Bedenken erledigt, der die grossen und schweren *Bdellium*-Thränen nicht von einem kleinen Strauche ableiten zu können glaubt). P. hat diesen Strauch an hochgelegenen dürren Orten der Senegalufer und andern Stellen des westlichen Afrikas gesehen, doch scheint das in den Handel gebrachte *Bdellium* mehr im innern Hochlande des westlichen Afrika auf ähnliche Art wie das *G. arabicum* gesammelt zu werden. *(Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 406—409.*)*

Ueber die Verbindungen des Zuckers mit den Basen, von Soubeiran.

Die bis jetzt noch Statt findenden wesentlichen Verschiedenheiten in Liebig's u. Peligot's Ansichten über den Zucker sind folgende: 1) Peligot hält den kryst. Zucker für $C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 4aq$, Liebig für $C_{12}H_{18}\ O_9 + 2aq$; die Entscheidung darüber hängt eigentlich nur von der Constitution der Kochsalzverbindung ab, über deren Zusammensetzung alle einig sind; sie enthält ausser wasserfreiem Zucker 3 Aq. und 1 At. Chlornatrium, und es fragt sich nur, ob die mit 3 Aq. und $Na\ Cl_2$ verbundene Zuckermenge 2 oder 1 Atom bedeute. Da alle übrigen Verbindungen des Zuckers nach beiden Ansichten erklärlich sind, kommt wenig darauf an. Soubeiran entscheidet sich für Peligot. 2) Nachdem hinreichend bewiesen ist, dass die Bleiverbindung $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ PbO$ (oder $C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 4\ PbO$) kein Caramel, sondern unveränderten Zucker enthält, also die dem kryst. Zucker völlig entsprechende basische Verbindung darstellt, ist nur noch eine Differenz über die Barytverbindung vorhanden. Peligot fand sie bekanntlich $= C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2aq + BaO$, so dass also der Zucker in der Verbindung sein ganzes Wasser noch ausser der fixen Basis beibehalten hätte; Liebig macht dagegen aufmerksam, dass bei der Analyse auf die vom Baryt zurückgehaltene Kohlens. keine Rücksicht genommen worden sei, und man daher die Verbindung als $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + BaO + H_2O$ ansehen müsse. Letztere Ansicht ist auch allerdings viel conformer mit den allgemeinen Gesetzen. Der Zweck vorliegender Abhandlung ist indess, durch Analyse zu zeigen, dass Peligot doch recht habe, und dass Baryt, Kalk u. Alkalien bei ihrer Verbindung mit Zucker das Wasser nicht austreiben.

Soubeiran bemerkt einleitend, dass die hier vorkommenden Verbindungen nicht durch Kupferoxyd allein, selbst nicht einmal durch chroms. Blei vollständig verbrannt werden können. Er bediente sich eines Gemenges von 100 Gr. chroms. Blei und 10 Gr. doppelt chromsaurem Kali, um 1 Gr. jeder Verbindung zu verbrennen; vor der Verbindung befand sich eine lange Säule Kupferoxyd. Die Kohlensäure wurde in einem Liebig'schen Kugelapparate aufgefangen, eine kleine Röhre mit Aetzkalistücken condensirte die der Kalilauge durch das entweichende Gas entrissene Feuchtigkeit; das Wasser wurde in einer Uförmigen Röhre condensirt, welche ein leeres Röhrchen zu Auffangung des flüssigen Wassers, eine Säule Chlorcalcium und eine Säule schwefelsauren Bimsstein enthielt.

Zuckerbaryt: die krystallisirte und bei 100° getrocknete Verbindung enthielt:

C	29,0	28,75	29,4	24 =	1800	29,2
H O	40,0	40,30	40,2	22 =	2474	39,9
BaO	30,8	30,90	31,1	2 =	1914	30,9
	99,8	99,95	100,7		6188	100,0

Durch Auflösung der vorigen Verbindung in Zuckersyrup und Fällung mit Alkohol konnte der Verf. keine an Baryt ärmere Verbindung erhalten; der N. enthielt 30 p. c. Baryt. Als er 5 Gr. Barytwasser mit 25 Gr. conc. Zuckerlösung mischte und das Gemisch in eine grosse Menge Holzgeist goss, schlug sich gar nichts nieder.

Zuckerkalk: Ueber die Verbindung des Zuckers mit Kalk existiren bekanntlich verschiedene Angaben; Daniell hat eine Verbindung mit 33 p. c., Osann eine mit 36 p. c. untersucht, Peligot hat eine neutrale Verbindung mit 14 p. c. Zucker erhalten. Soubeiran versetzte Zuckerlösung mit Kalkmilch im Ueberschusse und trocknete die Verbindung in einem kohlensäurefreien Luftstrome. Die Verbindung (deren Kalkgehalt durch Calcination mit Schwefels. als Gyps bestimmt wurde) enthielt:

C	32,9	33,7	33,8	33,5	24	= 1800	33,8
H, O	46,3	46,6	46,5	46,5	22	= 2474	46,2
CaO	20,14	20,03	20,13		3	= 1068	20,0
						5342	100,0

Diese Verbindung ist weiss, unkrystallisirbar, in Wasser sehr löslich, in conc. Alkohol unlöslich, von sehr unangenehmem Geschmack.

Um die Verbindung Peligot's zu erhalten, muss man ganz klare wässrige Lösungen von 2 Th. Kalk und 13 Th. Zucker unter stetem Umrühren mischen, filtriren und durch Alkohol fällen — wobei aber die Verbindung gelöst bleibt, wenn Zuckerüberschuss vorhanden war. Es ist daher besser, nach Brendecke Kalkmilch mit Zuckerlösung zu versetzen, bis aller Kalk gelöst ist und die filtrirte Lösung durch Alkohol zu fällen. Diese Verbindung enthält:

C	35,8	35,8	36,30	36,6	24	= 1800	36,1
H, O	48,6	49,8	49,77	49,2	22	= 2474	49,6
CaO	14,6	14,4	14,2		2	= 712	14,3
						4986	100,0

sie entspricht also ganz der oben analysirten Barytverbindung.

Zuckerbleioxyd: Der Verf. fällte neutr. essigs. Blei durch basischen Zuckerkalk, bis sich der N. nicht wieder auflösen wollte, klärte dann die Lösung durch ein wenig Bleizucker und fällte durch Alkohol; der bei 100° getrocknete N. enthielt 59,5 p. c. Bleioxyd. — Der vorige Versuch wurde wiederholt, aber der Zusatz von Zuckerkalk so lange fortgesetzt, bis neuer Zusatz keinen N. mehr erzeugte. Der gewaschene und bei 100° getrocknete N. enthielt 58,6 p. c. Bleioxyd. — Endlich wurde neutr. essigs. Blei durch den neutralen Zuckerkalk gefällt, bis kein N. mehr entstand; der gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt 59 p. c. Bleioxyd. — In jedem Falle entsteht also die wasserfreie basische Bleiverbindung.

Zuckernatron. Wenn man concentrirte Natron- oder Kalilauge mit alkoholischer Zuckerlösung fällt, so entstehen weiche Niederschläge, welche durch Reiben mit Alkohol mehr Consistenz annch-

nen. Brendecke hat diese Verbindungen beschrieben und in der Natronverbindung 8,2 Natron, in der Kaliverbindung 12,6 Kali gefunden, wonach sie = C_{12} H_{18} O_9, NaO (KaO), H_2O wären. Dem Verf. schien diess zweifelhaft. Er bestimmte daher in der bei 100° in kohlensäurefreier Luft getrockneten Natronverbindung das Verhältniss des Natrons zu Kohlenstoff. Er erhielt 35,4 p. c. C. u. 7,385 NaO, woraus er schliesst, dass diese Verbindungen vielmehr alles Wasser des krystallisirten Zuckers noch enthalten, wie die erwähnten Baryt- und Kalkverbindungen, aber nur halb so viel fixe Basis; also: C_{24} H_{36} O_{18}, 4 H_2O, NaO. *(J. de Pharm. 1842. p. 469—480.)*

Bemerkungen über Darstellung des officinellen Antimonoxyds, von Durand.

Der Verf. hatte Gelegenheit, die Beobachtung zu machen, dass das Antimonoxyd bei innerlichem Gebrauche bald brechenerregend wirke, was es eigentlich nicht soll, bald wieder nicht. Nähere Untersuchung belehrte ihn, dass das brechenerregende Antimonoxyd stets nach der Methode des Codex mittels kohlensauren Natrons aus dem Algarothpulver dargestellt war, während ein aus Brechweinstein bereitetes Antimonoxyd nie eine emetische Wirkung hatte. Es ergab sich bald, dass die emetische Wirkung alles aus Algarothpulver oder Antimonchlorür abgeschiedenen Antimonoxyds in einem Gehalte des Präparats an Chlorantimon ihren Grund hatte und diess veranlasst den Verf., die Methode des Codex, die bisher allgemein für die beste, und wenigstens der in der *Pharm. bor.* aufgenommenen weit vorzuziehende Darstellungsmethode für das Antimonoxyd galt, ganz zu verwerfen und zu verlangen, dass man das officinelle Antimonoxyd nur aus gehörig gereinigtem und krystallisirtem Brechweinstein bereite. Die beste Methode dazu ist die Fällung einer kochend heissen Lösung von Brechweinstein in 10 Th. Wasser durch Aetzammoniak in Ueberschuss, kurzes Erhitzen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage, Absetzenlassen, Decantiren und Auswaschen des Niederschlags, so lange das Waschwasser noch alkalisch reagirt. Man erhält dabei 40 p. c. des Brechweinsteins an Antimonoxyd, so dass nur 4 p. c. verloren gehen. Durch kohlens. Natron wird nach des Verf. Versuchen immer nur die Hälfte des im Brechweinsteine enthaltenen Antimonoxyds niedergeschlagen, so dass, wenn auch sonst die Fällung in der Siedhitze leicht vor sich geht und der Niederschlag sich gut abscheidet, diese Methode nicht zu empfehlen ist.

Kann nun freilich begreiflicher Weise das auf letztere Art dargestellte Präparat kein Chlor enthalten, so irrt sich, wie Bussy ganz richtig bemerkt, der Verf. doch, wenn er den Chlorgehalt des Antimonoxyds als unzertrennlich von der Methode des Codex ansieht; ein solcher Chlorgehalt findet sich nur, wenn das Präparat schlecht

ausgewaschen ist. Unter der Voraussetzung guten Auswaschens behält die Methode des Codex ihren Werth unverändert*. *(Journ. de Ph. 1842. Vol. II. p. 364—373.)*

Darstellung des *Hydrargyrum aceticum*, vom Apotheker Cerutti in Camburg.

Die preussische Pharmakopöe giebt an, dass das *Hydrargyrum aceticum* aus dem *Liq. Hydrargyri nitrici oxydulati* bereitet werden soll. Hierbei ist zu bemerken, dass der Apotheker den vorräthigen *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati*, ehe er ihn zu diesem Präparate nimmt, gehörig auf sein spec. Gew. und darauf, ob das Quecksilber sich wirklich nur als Oxydul darin befindet, prüfen muss. Wird dieser Liquor mit den nach der Pharmakopöe vorgeschriebenen 4 Theilen destillirtem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Kali oder Natronlösung vermischt, wobei, wenn eine Trübung oder Niederschlag entstanden sein sollte, etwas wenig reine Salpetersäure zugetröpfelt werden muss, so wird doch der krystallinische Niederschlag so unbedeutend, dass ein bedeutender *Antheil* des Präparats in der Flüssigkeit gelöst bleibt, den man durch Abdampfen und Krystallisiren nicht erhalten kann, weil es auf diese Weise durch salpetersaures Kali oder Natron verunreinigt wird. Daher bediente ich mich, um ein reines, schönes Präparat zu erhalten, folgenden Verfahrens: 2 Theile krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul wurden in einem porzellanenen Mörser gerieben, unter Reiben etwas (27 Tropfen) reine Salpetersäure zugesetzt, und dann in 12 Theilen heissem destillirten Wasser aufgelöst. — Nach dem Erkalten und Filtriren war das spec. Gew. 1,100. Zwei Theile krystallisirtes essigsaures Kali oder Natron wurden in 12 Theilen destillirtem Wasser gelöst und nach dem Erkalten filtrirt; hierauf beide Lösungen noch

---

* Es wird nicht unpassend sein, hier auf die von Liebig in seinem Handwörterbuche empfohlene Methode zu Darstellung des Antimonoxyds wieder aufmerksam zu machen. Sie besteht darin, dass man 3 Th. reines, höchst fein gepulvertes metall. Antimon in einer Porzellanschale mit 7 Th. Schwefelsäurehydrat (SO_3 + aq) so lange erhitzt, bis alle metallischen Theile verschwunden sind. Es oxydirt sich dabei das Antimon unter Entwicklung von schwefliger S. zu neutr. schwefels. Antimonoxyd. Die weisse Salzmasse wird mit kaltem, zuletzt mit kochendem Wasser behandelt, und der unlösliche Rückstand von bas. schwefels. Antimonoxyd mit kohlens. Natron oder Kali digerirt. Der gehörig ausgewaschene Rückstand ist reines, höchstens bei unvollständiger Oxydation mit kleinen metall. Antimontheilchen gemengtes Antimonoxyd. Die ersten Waschwässer enthalten etwas Antimonoxyd, aber so wenig, dass es nicht der Mühe verlohnt, sie durch Alkalien zu fällen.

Die Red.

heiss vermischt. Die Mischung geht sogleich ins Schwarzgraue über, nach dem Erkalten ins schmutzig Weissgraue. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit sammelt man die silberglänzenden, weissen, biegsamen, schwach metallisch schmeckenden Schuppen auf dem Filter, wäscht sie mit destillirtem Wasser ab und trocknet sie zwischen Fliesspapier. *(Originalmittheilung.)*

Ueber eine neue Säure des Schwefels, von Fordos und Gelis.

Kaum sind wir durch Langlois mit der geschwefelten Unterschwefelsäure $S_3 O_4$ beschenkt worden, so entdecken die Verf. eine Säure, die auf 5 At. Sauerstoff 4 At. Schwefel enthält und von ihnen *Acide hyposulfurique bisulfuré*, zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure genannt wird. — Wenn Jod mit einem unterschwefligsaurem Salze zusammenkommt, entsteht nach der gewöhnlichen Ansicht, wie bei der schwefligen Säure, Schwefels. und Jodwasserstoff. Diese Ansicht ist aber unrichtig. Unterschweflige Salze absorbiren sehr viel Jod, ohne Schwefelsäure zu bilden; denn unterschwefligsaurer Baryt, mit seinem 4—5fachen Gewichte Wasser verdünnt, bleibt dabei ganz klar. Die Verf. untersuchten die Reaction näher unter Anwendung eines ganz reinen, nach genauen Analysen in der That die Zusammensetzung $S_2 O_2$, NaO, 5 aq habenden krystallisirten unterschwefligsauren Natrons.

Eine Auflösung des unterschwefligsauren Natrons löst Jod schnell auf, ohne dass die Neutralität der Lösung gestört oder die Flüssigkeit gefärbt wird, erst nach vollendeter Sättigung tritt Gelbfärbung ein. Es entwickelt sich weder schweflige Säure noch setzt sich Schwefel ab; die Lösung wird durch Barytsalze nicht gefällt. Die Quantität des aufgelösten Jods beträgt die Hälfte vom Gewichte des kryst. unterschwefligs. Natrons. In der Flüssigkeit befindet sich ein alkalisches Jodmetall. Lässt man die Flüssigkeit lange stehen und erhitzt sie bis zum Sieden, so zersetzt sie sich, es entwickelt sich schweflige Säure, Schwefel fällt nieder und die Flüssigkeit enthält Schwefels., also ganz wie bei der Säure von Langlois, nur dass die Menge des gefällten Schwefels doppelt so gross ist. Die bei Auflösung des Jods im unterschwefligs. Natron Statt findende Reaction kann hiernach wohl nur folgende sein; $2\,NaO, S_2 O_2 + J_2 = NaJ_2 + NaO, S_4 O_4$.

Alle anderen unterschwefligsauren Salze absorbiren ganz wie das Natronsalz ½ Aequiv. Jod. Wendet man unterschwefligs. Bleioxyd an, so fällt Jodblei nieder und das Bleisalz der neuen Säure bleibt rein in Auflösung. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff kann man dann die Säure isoliren. — Noch besser jedoch eignet sich zu Darstellung der Säure das Barytsalz. Man rührt unterschwefligsauren Baryt mit wenig Wasser an und setzt Jod zu, dabei verschwindet der unterschwefligsaure Baryt allmälig und Jodbaryum nebst dem

neuen Barytsalze gehen in Auflösung, bald aber fällt das neue Salz, weil es nicht genug Wasser mehr vorfindet, in Flocken wieder nieder und nach vollendeter Sättigung hat man einen dicken Brei, aus dem man durch conc. Alkohol den Jodüberschuss und das Jodbaryum leicht ausziehen kann. Das rückständige weisse Pulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und dann durch freiwillige Verdunstung der Lösung oder Zusatz von Weingeist leicht Krystalle gewonnen. Diese Krystalle sind vollkommen luftbeständig, in der Hitze dagegen geben sie Wasser, Schwefel, schweflige Säure aus und hinterlassen ein schwefels. Salz. Löst man das Salz in 100 Th. Wasser und behandelt es mit Chlorgas, so erhält man zunächst allen Baryt als schwefelsauren; filtrirt man und fällt das Filtrat mit salpeters. Baryt, so erhält man eine noch dreimal grössere Menge von schwefels. Baryt, so dass also offenbar 4 At. Schwefel auf 1 At. Baryt in dem Salze sind. Die Flüssigkeit enthält ausserdem auf jedes Aeq. angewendeten Salzes 7 Aeq. Salzsäure, so dass also noch 7 At. Wasser zersetzt werden mussten, um den Sauerstoff für 4 At. Schwefels. zu liefern; Beweis, dass die Säure selbst 5 At. Sauerstoff enthält. — Die neue Säure lässt sich aus dem Barytsalze ganz nach dem von Gay-Lussac und Walter bei der Unterschwefels. beobachteten Verfahren isoliren. Sie lässt sich ziemlich weit concentriren, ist farblos und durchsichtig, zerfällt in der Hitze in Schwefel, schweflige S. und Schwefels. Sie wird von Salzs. und Schwefels. nicht verändert, Salpeters. aber scheidet Schwefel ab. Sie fällt Zink-, Eisen- und Kupfersalze nicht, dagegen weiss Zinnchlorür und Quecksilberchlorid; gelblich, durch Säureüberschuss schwarz werdend, salpeters. Quecksilberoxydul; weiss, später gelblich werdend, salpeters. Silber. Diese Charaktere unterscheiden die neue Säure hinreichend. *(Comptes rendus XV. pag. 920 — 923.)*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Cantharidenvergiftung in chemisch-gerichtlicher Beziehung hat Poumet eine sehr ausführliche Abhandlung bekannt gemacht, aus der sich ergiebt, dass keine chemische Untersuchung eine solche nachweisen kann, wohl aber in den erbrochenen oder Faecal-Materien, in den Contentis, endlich auf der Oberfläche der ausgespannten und getrockneten Häute des Darmkanals ohne Ausnahme, die sich durch ihren eigenthümlichen Farbenglanz verrathenden Flügeldeckentheile angetroffen und leicht unterschieden werden. Bei genauer Betrachtung ist es nicht wohl möglich, diese Reste mit Metallblättchen (besonders Staniol) oder den Flügeldecken anderer Käfer zu verwechseln. Charakteristisch ist auch, dass sie auf den ausgespannten und getrockneten Häuten, ohne merklich über ihre Fläche sich zu erheben, so fest haften, als wenn sie integrirende Theile wären. Wenn die Canthariden erst nach dem Tode eingebracht sind, so werden sie sich natürlich nur im Oesophagus und Magen oder im Rectum finden und zwar in Partien beisammen, während sonst die Reste durch den ganzen Tractus vertheilt zu sein pflegen. — Uebrigens versteht sich, dass die Beobachtung solcher Reste

den Untersuchenden nicht etwa von Anstellung einer chemischen Untersuchung auf andere Gifte abhalten darf. (*Annal. d'Hyg.* 1842. *Oct. p.* 347—419.)

Die Kernsubstanz der Blutkörperchen, wie sie durch langes Auswaschen geschlagenen Froschblutes erhalten wird und die Maitland Nuclein nennt, Simon aber wegen des Verhaltens zu Essigs. für Faserstoff hält, ist wohl nach J. Vogel eher geronnenes Albumin, da Froschblutkörperchen in Essigs. sehr lange ihre Form beibehalten. Hubenfeld u. Nasse halten bekanntlich die Kerne der Blutkörperchen für Fett. (*Wagner's Lehrb. der Physiolog. 2te Aufl. S.* 230.)

Menstrualblut. J. Vogel hatte Gelegenheit, das Menstrualblut einer an *Prolapsus uteri* leidenden gesunden Frau sehr rein aufzufangen. Es war intensivroth, dicklich, schleimig, zeigte selbst nach 24 Stunden noch keine Neigung zur Coagulation. Nach längerem Stehen in einem Cylinderglächen sonderte es sich in farbloses Serum und einen rothen Bodensatz von Blutkörperchen. Das Serum war deutlich alkalisch. Die mikrosk. Untersuchung zeigte ausser den normalen Blutkörperchen in grosser Zahl, noch ziemlich viele grössere, runde, farblose Lymphkörperchen, endlich sehr kleine Körnchen ohne erkennbare Structur. Keine Spur von Faserstoffschollen. Essigs. bewirkte eine zarte Gerinnung von Schleim, sonst wirkten Reagentien wie auf gewöhnliches Blut. Das zu Anfange der Periode gesammelte Blut enthielt 839 Wasser, 161 feste Theile, das zu Ende gesammelte 837 Wasser u. 163 feste Bestandtheile. Das Serum bestand aus 935,3 Wasser u. 64,7 festen Theilen, wovon 6,4 feuerbeständige Salze. (*Wagner's Physiologie 2te Auflage. S.* 236.)

Gallenfarbstoff im Blute hat J. Vogel oft auch bei nicht gelbsüchtigen Personen gefunden. Das Serum ist dann gewöhnlich gelblichgrün und vorsichtig zugesetzte Salpeters. bewirkt eine grasgrüne Färbung sowohl der Flüssigkeit, als des gefällten Eiweisses, welche durch mehr Salpeters. blau und später röthlich wird. (*Wagner's Physiolog. 2te Aufl. S.* 237.)

Decoctum Zittmanni in Pillenform; so könnte man folgendes Mittel nennen, dessen sich Herschmann in Fällen, wo das *Decoctum Zittmanni* indicirt schien und die Verhältnisse die Anwendung des Decocts selbst unmöglich machten, mit ganz gleichem Erfolge bedient hat: ℞ *Pulv. fol. Senn. sine stipit.* 3jjj, *Pulv. Rad. Jalap.* 3j, *Sulph. aurat. antim.* gr. vjjj, *Pulv. mediull. tign. Sarsap.* 3jj. *Extr. guaj.* 3jß, *Extr. stipit. Dulcam*, q. s. *ut f. pilul.* pd. gr. jjj. *Consp. pulv. irid. flor. S.* Viermal täglich 4—6 Stück. Der Verf. scheint es also für erwiesen zu halten, dass im *Decoct. Zittmanni* kein Quecksilber ist. (*Oster. medic. Wochenschr.* 1842. *No.* 51.)

Aqua chalybeata von Bewley und Evans in Dublin ist eine Auflösung von 18 Gr. citronens. Eisenoxyd in 6 Unzen starkem kohlensaurem Wasser. Es soll diess eine der angenehmsten und leicht zu vertragenden Formen der Anwendung des Eisens sein. (*Dubl. med. Press. No. CCII.*)

Globuli martiales. Um Stahlkugeln zu bekommen, die nicht rissig werden, wird nach Sklepinski die Masse in kleinen Stücken in der Trockenkammer völlig ausgetrocknet, pulverisirt, abgewogen, dann das Pulver mit Wasser im Mörser zu einer steifen Masse angestossen, wieder gewogen und nun die erforderliche Anzahl Kugeln formirt. (*B. R. XXV. p.* 232.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen:

Die organische Chemie

in ihrer Anwendung auf

Physiologie und Pathologie

von

Dr. Justus Liebig.

Zweite, unveränderte Auflage.

gr. 8°, fein Velinpapier, geh. Preis: 2 Thlr.

Die organische Chemie

in ihrer Anwendung auf

Agricultur und Physiologie

von

Dr. Justus Liebig.

Vierte Auflage. gr. 8°, fein Velinpapier, geh. Preis: 2 Thlr.

Die vierte, eben die Presse verlassende Auflage des letztern Werkes, so wie die zweite Auflage des erstern, welche unmittelbar nach dem Erscheinen desselben nöthig wurde, mögen das volle Interesse bethätigen, welches die Wissenschaft an den für den Chemiker, Arzt und Agronomen so unendlich wichtigen Forschungen des berühmten Verfassers nimmt.

Anleitung

zur

qualitativen chemischen Analyse.

Für Anfänger bearbeitet von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Assistent am chemischen Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen.

Mit einem Vorworte von Dr. Justus Liebig.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

gr. 8°, mit in den Text gedruckten Holzschnitten, geh. Preis: 1 1/3 Thlr.

Als vollgültige Empfehlung dieses Werkes dürfen wir die Vorrede des Herrn Professor **Liebig** anführen, in welcher er die Methode des Herrn Verfassers, der im Giessener Universitäts-Laboratorium den Unterricht der Anfänger in der Mineral-Analyse leitet, Allen empfiehlt, welche sich in den Anfangsgründen derselben unterrichten wollen, und das Buch als besonders geeignet für den Gebrauch in Lehranstalten und namentlich für Apotheker, bezeichnet.

Diese zweite sehr vermehrte und verbesserte Auflage ist nach Jahresfrist nöthig geworden.

Braunschweig, im November 1842.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. Febr. 1843. № 7.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure, über Cyanoxysulfid, Thiocyanwasserstoffsäure und Mellon, von VOELCKEL. — Ueber die Zusammensetzung des Glycyrrhizins, von A. VOGEL jun. — Ueber die Darstellung des Chinins und Cinchonins und über die Unterscheidung dieser beiden Alkaloide, vos CALVERT. — Ueber die zu erwartende neue Auflage der preussischen Pharmakopöe, vom Medicinalrath Dr. KLOSE.

KL. MITTH. Oleometer. — Kiesteine. — Analyse eines Uterinpolypen. — Lithofellinsäure.

Ueber die Constitution der Schwefelblausäure u. Ueberschwefelblausäure, über Cyanoxysulfid, Thiocyanwasserstoffsäure und Mellon, von VOELCKEL.

Der Verf. hat bekanntlich in einer im vorigen Jahrgange mitgetheilten Abhandlung gezeigt, wie die Schwefelblausäure durch verdünnte Säuren und Chlor zersetzt werde, wie man demnach zu verfahren habe, wenn man reine Schwefelblausäure darstellen wolle. Er bemerkt, dass die Zersetzung der Schwefelblaus. beim Kochen mit Wasser wohl davon abhänge, dass dann ein Theil der Schwefelblaus. gegen den andern die Rolle der verdünnten Säure übernehme. Der Verf. hatte aus den in der erwähnten Abhandlung angegebenen Thatsachen geschlossen, dass man Schwefelblaus. und Ueberschwefelblaus. nicht als Wasserstoffsäuren besonderer Radikale, sondern als Sulfosäuren, als Verbindungen von Schwefelcyan mit Schwefelwasserstoff ansehen müsse. LIEBIG hatte in einer allgemein gehaltenen Anmerkung zu des Verf. Abhandlung sich dagegen ausgesprochen. Der Verf. führt nun folgende Thatsachen zu Begründung seiner Ansicht an:

Untersucht man das Verhalten der metallischen Schwefelverbindungen zu verdünnten Säuren, so findet man, dass alle diejenigen, deren Schwefelmetalle in der Kälte durch dieselben nicht zersetzt werden, von diesen auch keine Veränderungen erleiden. Schwefelcyankupfer, Schwefelcyansilber, Schwefelcyanquecksilber werden durch verdünnte Säuren in der Kälte gar nicht angegriffen. Diese Verbindun-

gen entstehen sogar aus sehr stark sauren Flüssigkeiten, während dagegen aus anderen, deren Schwefelverbindungen durch verdünnte S. zerlegt werden, Schwefelblausäure ausgetrieben wird. — Die Ueberschwefelblausäure, die sonst eine so schwache Säure ist, dass sie aus ihren Verbindungen mit Alkalien schon durch Essigsäure abgeschieden wird, zersetzt Metallsalze, welche die stärksten Säuren enthalten, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd, und scheidet die S. daraus ab. Betrachtet man die Metallverbindungen, welche auf diese Weise durch die Ueberschwefelblaus. zersetzt werden, so findet man, dass es gerade wieder solche sind, welche auch durch freien Schwefelwasserstoff gefällt werden, z. B. Silber-, Blei-, Kupfer-, Quecksilbersalze etc, während dagegen andere, durch freien Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen nicht fällbare, auch von der Ueberschwefelblausäure nur aus alkalischen Lösungen gefällt werden, z. B. die Zinksalze. Die grösste Analogie mit diesem Verhalten zeigen die Körper, welche aus der Vereinigung des Cyans mit dem Schwefelwasserstoffe entstehen, über deren rationelle Zusammensetzung auch nicht der geringste Zweifel obwalten kann, da sie aus der directen Verbindung dieser beiden Gase hervorgehen, und ausserdem die eine in die andere durch Aufnahme und Abgabe von Schwefelwasserstoff umgewandelt werden kann. Diese beiden Körper, der rothe sowohl als der gelbe, fällen auch nur solche Metallsalze, welche auch durch freien Schwefelwasserstoff zersetzt werden, und ihre Metallverbindungen verhalten sich gegen verdünnte Säuren, wie die der Schwefelblausäure u. Ueberschwefelblausäure.

Nicht minder interessant ist das Verhalten der Schwefelcyanverbindungen gegen Schwefelwasserstoff. Nach der in der ersten Abhandlung aufgestellten Theorie konnten nur die Schwefelcyanverbindungen derjenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen schwächere Schwefelbasen als Schwefelwasserstoff sind, durch letzteren zerlegt werden. Bei der Untersuchung hat es sich bestätigt, dass die meisten Schwefelcyanverbindungen durch Schwefelwasserstoff entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge zerlegt werden, und dass nur solche eine vollständige Zersetzung erleiden, deren Metalle sehr elektronegativ sind, Quecksilber, Silber, während dagegen andere, die mehr elektropositiv sind, nicht verändert werden, Kupfer, Blei.

Leitet man in Wasser, in welchem sich Schwefelcyanblei aufgeschlemmt befindet, Schwefelwasserstoff, so findet wohl eine Zersetzung Statt, indem sich Schwefelblausäure und Schwefelblei bilden; die Menge Schwefelcyanblei jedoch, die auf diese Weise zerlegt wird, ist nur unbedeutend. Sobald eine geringe Menge Schwefelblaus. gebildet ist, hört alle fernere Zersetzung auf; filtrirt man diese sehr verdünnte Schwefelblausäure, welche noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht ab, und bringt man in dieselbe wieder Schwefelcyanblei, so wird dasselbe auch nicht im geringsten verändert, man mag in die Flüssigkeit noch so lange Schwefelwasserstoff leiten. Verdünnt man diese Flüssigkeit mit noch mehr Wasser, so findet noch keine Zersetzung Statt; sättigt man aber diese verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so findet man, dass sich nach längerer Zeit wieder eine geringe Menge

Schwefelblei abscheidet, bis sich die gebildete Schwefelblausäure mit dem noch vorhandenen Schwefelwasserstoffe wieder ins Gleichgewicht gesetzt hat, dann hört die Zersetzung wieder auf. — Das Schwefelcyankupfer verhält sich auf dieselbe Weise gegen Schwefelwasserstoff. Es wird von letzterem noch weniger angegriffen als das Schwefelcyanblei. Die weisse Farbe desselben geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur in eine bräunliche über. — Schwefelcyansilber und Schwefelcyanquecksilber dagegen werden durch Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt.

Dieselbe Zersetzung, welche Schwefelwasserstoff bei den Schwefelsalzen des Bleis hervorbringt, bewirkt das Wasser bei den Sauerstoffsalzen desselben. Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, die schwach sauer reagirt, längere Zeit, so wird sie so alkalisch, dass sie ein stark geröthetes Lakmuspapier wieder bläut. Das Wasser treibt nämlich beim Auflösen des neutralen essigs. Bleioxyds, durch die grosse Menge, in der es vorhanden ist, eine geringe Menge Bleioxyd aus. Dieses letztere scheidet sich aber als solches nicht ab, weil es sich mit einem andern Theile des neutralen Salzes zu einem basischen verbinden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur schon, beim Kochen jedoch viel schneller, verdunstet das essigsaure Wasser, daher bemerken wir sehr häufig, dass eine längere Zeit aufbewahrte essigs. Bleilösung alkalisch reagirt. Kommt nun eine solche alkalische Lösung mit Kohlensäure in Berührung, so bildet sich kohlens. Bleioxyd, indem das basische Salz wieder durch die Kohlensäure zersetzt wird. Gewiss bringt das Wasser noch bei vielen Metallsalzen eine ähnliche Zersetzung hervor; wir bemerken sie aber nicht, indem die Oxyde sich nicht als solche abscheiden, sondern mit einem andern Theile des neutralen Salzes basische Verbindungen eingehen, die sehr häufig in Wasser auflöslich sind. Vielleicht beruht die saure Reaction, die die meisten Metallsalze zeigen, auf einer solchen Zersetzung durch das Wasser.

Die Ueberschwefelcyanverbindungen dagegen, z. B. das Ueberschwefelcyanblei, werden durch Schwefelwasserstoff zwar schwierig, aber vollständig zersetzt. Es erklärt sich diess sehr leicht, indem die Ueberschwefelblausäure in Wasser beinahe unlöslich ist, und daher die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht hindern kann. Der Grund der Zersetzung ist der nämliche, wie der des schwefelsauren Kalis durch Borsäure, bei einer Temperatur, wo die Schwefels. flüchtig ist.

Betrachtet man diese beiden Säuren als Wasserstoffsäuren besonderer Radikale, so ist man nicht im Stande, eine Erklärung über das Verhalten dieser Verbindungen zu geben.

Für den durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium bei Gegenwart von Wasser erhaltenen gelben Körper, den V. einstweilen Cyanoxysulfid nennt, stellt V. die Formel $C_6 N_6 H_4 O S_6$ auf, ohne damit weitere theoretische Betrachtungen zu verknüpfen. Liebig denkt sich denselben $= C_6 N_6 S_6 + C_2 N_2 H_2 S_2 + H_2O$.

Aus dem Verhalten des Cyanoxysulfids besonders gegen Kali geht hervor, dass obige Ansicht nicht die richtige sein kann.

V. hat bereits angegeben, dass das Cyanoxysulfid, wenn man es in der Kälte mit einer concentrirten Kalilösung zusammenreibt, und dann eine grosse Menge Wasser hinzufügt, sich vollständig auflöst. Wollte man nun annehmen, dasselbe sei auf obige Weise gruppirt, und das darin supponirte Schwefelcyan $C_2 N_2 S_2$ sei ein Radikal, so wäre es doch sehr wahrscheinlich, dass sich beim Auflösen des Cyanoxysulfids in Kali Schwefelcyankalium bilden müsse, gleich wie Cyankalium entsteht, wenn man Cyan und Kali mit einander in Berührung bringt. Man findet aber keine Spur einer Schwefelcyanverbindung weder in der alkalischen Flüssigkeit, noch in der durch Zersetzung derselben mit Salzsäure erhaltenen sauren, wobei bekanntlich das Cyanoxysulfid wieder unverändert abgeschieden wird. Kocht man aber diese alkalische Lösung einige Zeit, so findet eine Zersetzung Statt; es bildet sich Schwefelcyankalium, Schwefelkalium, und ein anderer gelber Körper, der von PARNELL den Namen Thiocyanwasserstoffsäure erhalten hat. Diese letztere Substanz enthält auf gleiche Atome Kohlenstoff mehr Schwefelatome als die Schwefelblausäure. Betrachtet man nun das Cyanoxysulfid auf obige Weise aus Schwefelcyan, Schwefelblausäure und Wasser zusammengesetzt, so lässt sich die Bildung der Thiocyanwasserstoffsäure, so wie die des Schwefelkaliums, nicht erklären; denn wir wissen, dass eine Schwefelcyanverbindung, z. B. Schwefelcyankalium, durch Behandlung mit *Kali keine* höhere Schwefelungsstufe des Cyans hervorbringen kann, da im Gegentheile die Ueberschwefelblausäure mit einem Alkali in Schwefel und eine Schwefelcyanverbindung zerfällt.

Gehen wir aus von diesen Thatsachen, so müssen wir annehmen, dass in dem Cyanoxysulfid schon eine höhere Schwefelungsstufe enthalten und ein Theil Cyan mit Sauerstoff statt Schwefel verbunden ist, so dass die rationelle Zusammensetzung desselben, da es sich wie eine Säure verhält, indem es mit den Basen ohne Zersetzung Verbindungen eingehen kann, folgende ist: $C_8 N_8 S_6 O + H_4 S_2$.

Das Cyanoxysulfid ist dann auf die Weise aus der Schwefelblausäure entstanden, dass in 4 At. derselben die Hälfte des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs durch das Chlor in der Art zersetzt wurde, dass sich Salzsäure bildete, und der dadurch abgeschiedene Schwefel sich noch mit dem Radikal verband, wodurch auf ähnliche Weise, wie aus einem Sulfhydrat durch Entziehung des Wasserstoffs eine höhere Schwefelungsstufe entsteht, sich hier eine höhere Schwefelungsstufe des Cyans bilden musste. Zugleich wirkte das Chlor auch noch zersetzend auf das Wasser, und der dabei freigewordene Sauerstoff verband sich nebst dem Schwefel mit dem Radikal.

Was die Thiocyanwasserstoffsäure betrifft, so ist diese nur ein intermediäres Zersetzungsproduct, und scheint keine einfache Substanz zu sein. Bei jeder Darstellung, selbst aus einem und demselben Material, erhält man eine Substanz, die nicht ganz mit einer andern auf dieselbe Weise dargestellten weder in ihren physikalischen Eigenschaften, noch in ihrer chemischen Zusammensetzung übereinstimmt. Eine solche Substanz, die, nach der Angabe von PARNELL,

durch längeres Kochen des Cyanoxysulfids mit verdünnter Kalilauge bereitet worden war, besass zwar im Allgemeinen die Eigenschaften, wie sie PARNELL angiebt; sie war jedoch viel schwieriger in Alkohol auflöslich, als es nach PARNELL der Fall ist; sie brauchte wenigstens 500 Theile kochenden Alkohols. Es zeigte sich hierbei, dass, wenn eine solche Substanz wiederholt mit Alkohol ausgezogen wurde, die ersteren Portionen des Alkohols viel intensiver gelb gefärbt waren, als die letzteren. Es blieb selbst nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol ein Rückstand, der aber nicht schwarz, wie PARNELL angiebt, sondern gelblichweiss gefärbt war. Kocht man die durch Abdestilliren des Alkohols erhaltene Thiocyanwasserstoffsäure neuerdings mit Kali, so findet wieder eine Zersetzung unter Bildung von Schwefelcyankalium Statt. Man erhält daher auch bei der Darstellung dieser sogenannten Thiocyanwasserstoffsäure eine im Vergleich zur Quantität angewandten Cyanoxysulfids nur geringe Menge.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt V. folgende Resultate:

	VOELCKEL.	PARNELL.
C	16,77	17,59
N	19,71	20,37
H	1,78	1,76
S	58,76	55,16
O	2,98	5,12
	100,00	100,00

In einer Note zu der Abhandlung von PARNELL führte LIEBIG an, dass das Cyanoxysulfid bei gelindem Erwärmen in trocknem Chlorgas den grössten Theil seines Wasserstoffs verliere, und dann beim Erhitzen nur Spuren von Schwefelblausäure liefere. Diese Angabe ist aber nur zum Theil richtig. Die Ursache nämlich, warum dieser so behandelte Körper beim Erhitzen keine Schwefelblausäure liefert, ist die, dass er keinen Schwefel mehr enthält, wohl aber noch Wasserstoff. Unterwirft man nämlich das Cyanoxysulfid der Einwirkung von Chlor, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung Statt, bei ungefähr 100° C. jedoch nimmt die Zersetzung ihren Anfang, aber sie ist selbst bei 200° nicht vollständig, es entweicht bei dieser Temperatur Chlorschwefel nebst Salzsäure. Um aber allen Schwefel auszutreiben, muss man noch stärker erhitzen, wobei dann ausser Chlorschwefel und Salzsäure sich noch Chlorcyan bildet, während im Rückstande eine gelbe Substanz bleibt, die beim Glühen unter Entwicklung von Cyan vollständig verschwindet. Dieser zurückbleibende Körper ist daher Mellon; dieses enthält aber immer Wasserstoff. Die Einwirkung, welche das Chlor auf das Cyanoxysulfid ausübt, ist daher die, dass es demselben allen Schwefel, so wie einen Theil Wasserstoff entzieht, während ein Körper zurückbleibt, der aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

LIEBIG behauptet, die Ueberschwefelblausäure zerlege sich schon bei 150° vollständig, und zwar blos in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und den graugelben Körper (n. LIEBIG Mellonwasserstoffsäure).

V. hat die Versuche mit derselben Ueberschwefelblausäure, wovon er einen Theil an Liebig gegeben hatte, wiederholt, und seine früheren Angaben bestätigt gefunden. Selbst längere Zeit einer Temperatur von 200° ausgesetzt, ist die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure nur gering. Erst bei einer Temperatur, die nahe an 300° liegt, ist die Zersetzung vollständiger, aber selbst bei dem Siedpunkte des Schwefels ist die Zersetzung noch nicht vollständig, denn erhitzt man dieselbe noch stärker, so entweichen noch geringe Mengen Schwefelblausäure und Schwefel.

Der hierbei zurückbleibende graugelbe Körper hat weder die Zusammensetzung des Mellons $C_6 N_8$, noch die der Mellonwasserstoffsäure $C_6 N_8 H_2$.

Das Mellon, welches von Liebig entdeckt wurde, und, nach ihm, die Zusammensetzung $C_6 N_8$ besitzt, kann bekanntlich auf verschiedene Weise erhalten werden, z. B. durch Erhitzen des Cyanoxysulfids, durch Schmelzen von Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas* etc. Aber der auf diese verschiedenen Weisen dargestellte Körper zeigt grosse Verschiedenheiten sowohl in seinen physikalischen als chemischen Eigenschaften. Die Farbe desselben wechselt vom Grauen durch das Gelbe ins Braune. Noch grössere Differenzen zeigt er aber in seiner chemischen Zusammensetzung. Während man annahm, er bestehe blos aus Kohlenstoff und Stickstoff, enthält er immer Wasserstoff und manchmal auch noch Sauerstoff. Selbst aus einem und demselben Material erhalten, zeigt dieser Körper bei der Analyse Differenzen, die, was den Kohlenstoff betrifft, oft 6 Proc. betragen. Ungeachtet der vielen Zeit und Mühe, die V. schon auf die Untersuchung dieser auf verschiedene Weise erhaltenen Substanzen verwandt hat, ist er noch nicht im Stande, etwas Bestimmtes über die rationelle Zusammensetzung derselben zu sagen. Die grösste Schwierigkeit bei ihrer Untersuchung besteht darin; sie frei von Schwefel darzustellen. Selbst wenn man nur so viel frei davon erhalten will, als zu einer Analyse nöthig ist, muss man diese Substanzen beinahe eine Stunde lang einer schwachen Glühhitze aussetzen; hierbei verliert man indessen wieder die grösste Menge des Materials. Je nachdem nun die Temperatur bei dieser Operation etwas höher oder niedriger war, zeigen diese so erhaltenen Substanzen eine grosse Verschiedenheit in der

* Um das verschiedene Verhalten der Schwefelcyanverbindungen zum Chlor zu erklären, nahm V. früher an, bei Liebig's Versuchen über das Schwefelcyankalium habe das Chlor noch eine geringe Menge von Salzsäure enthalten. Diess war nicht richtig. Selbst bei reinem Chlorgas erhält man beim Schwefelcyankalium in geringer Menge ein gelbrothes Product in dem Halse der Retorte, so wie im Rückstande neben Chlorkalium eine, dem Volumen nach grosse, dem Gewichte nach kleine Menge Mellon. Die Ursache, warum diese beiden Substanzen sich beim Schwefelcyankalium bilden, ist die, dass dasselbe, so wie die meisten Schwefelcyanverbindungen, selbst nach längerem Schmelzen noch eine kleine Menge Wasser zurückhält.

Zusammensetzung. Sieben Portionen, nach verschiedenen Methoden dargestellt, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII*.
C	31,63	36,01	37,02	32,17	36,52	32,49	35,07
N							
H	1,42	1,75	1,91	2,03	1,77	1,89	2,09
		6 = 39,12			6 = 38,71		
		8 = 60,88			8 = 60,23		
					2 = 1,06		
		100,00			100,00		

Es bedarf blos eines Blickes auf die gefundenen und berechneten Zahlen, um sich zu überzeugen, dass das von Liebig angenommene Radikal $C_6 H_8$ auf die von ihm angegebenen Methoden nicht erhalten wird. Man könnte zwar einwenden, dasselbe sei doch darin, und zwar mit einem anderen Körper gemengt, enthalten. In einer späteren Abhandlung aber, welche die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure bei verschiedenen Temperaturen umfasst, wird V. zeigen, dass die rationelle Zusammensetzung dieser Körper eine von der bisherigen Ansicht ganz verschiedene ist.

Man kann sich nun sehr leicht überzeugen, dass die meisten der obigen Körper noch Sauerstoff enthalten, wenn man dieselben in einer engen Glasröhre bei Ausschluss der Luft bis zur völligen Zersetzung erhitzt; man bemerkt dann besonders gegen Ende der Operation, dass sich in den vorderen kälteren Theilen eine mehr oder weniger bedeutende Menge Wassers ansammelt. *(Pogg. Annal. LVIII. pag. 135—153.)*

Ueber die Zusammensetzung des Glycyrrhizins, von A. Vogel jun.

Es ist nicht möglich, den Süssholzzucker nach der gewöhnlichen Methode absolut frei von Alkali zu bekommen, weil dieses in Alkohol nicht ganz unauflöslich ist. Lässt man aber eine geringe Portion der sauren Verbindung in der Auflösung unzersetzt, so erhält man nach dem Abdampfen ein Gemenge von reinem Glycyrrhizin mit schwefelsaurem Glycyrrhizin, welches deshalb zu einer Elementaranalyse nicht verwandt werden kann. Das auf diese Art dargestellte Glycyrrhizin hinterlässt beim Verbrennen stets eine geringe Quantität Asche, und mehrere damit vorgenommene Analysen gaben so wenig übereinstimmende Resultate, dass dadurch die Unreinheit des Körpers hinlänglich beurkundet wurde.

---

* I, II und III durch Erhitzen von Cyanoxysulfid, V durch Erhitzen von Ueberschwefelblausäure, IV aus Schwefelcyankalium durch Chlor, VI u. VII durch Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber.

Da der Süssholzzucker mit den meisten Metallsalzen, wie z. B. salpetersaurem Kupferoxyd, neutralem essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür etc., Niederschläge bildet, welche wirkliche Verbindungen des Zuckers mit den Oxyden sind, so versuchte V., das Glycyrrhizin aus einer metallischen Verbindung rein abzuscheiden. Einer Auflösung von Süssholzzucker, der auf die gewöhnliche Art, nämlich durch Infundiren der gestossenen Süssholzwurzel mit kochendem Wasser bereitet worden, wurde eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd tropfenweise zugegossen, mit der Vorsicht, dass das Salz nicht neutral ward. Der sich bildende gelblich-weisse voluminöse Niederschlag wurde wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der Zucker hält das Blei mechanisch zurück, so dass der schwarze Niederschlag von Schwefelblei auch nach längerer Zeit sich nicht absetzt und die Flüssigkeit nicht klar abfiltrirt werden kann. Diesen Umstand führt schon Berzelius als Hinderniss an gegen diese sonst sicherste Art, den Süssholzzucker vollkommen frei von Säuren und Basis darzustellen. V. hat gefunden, dass dieser Nachtheil durch Erwärmen gänzlich aufgehoben werden kann. Kocht man nämlich die durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte Bleiverbindung des Glycyrrhizins mehrmals auf, so entsteht eine vollständige Trennung des Schwefelbleies vom Zukker und die Flüssigkeit kann nun ganz klar abfiltrirt werden. *Dieselbe* wird vorsichtig bis zur Trockne abgeraucht und der *Rückstand* mehrmals in absolutem Alkohol wieder aufgelöst. Nach dem Verdampfen des Weingeistes bleibt das Glycyrrhizin in hellgelben Stücken zurück. Auf diese Art dargestellt, ist das Glycyrrhizin frei von Basen und Säuren. In geringer Menge auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit stark russender Flamme, ohne Asche zurückzulassen. Der in der wässrigen Lösung des Glycyrrhizins durch Chlorbaryum entstehende Niederschlag ist eine Verbindung des Zuckers mit Baryt und löst sich in reiner Salzsäure vollständig wieder auf. Das Glycyrrhizin ist demnach in diesem Zustande als frei von Schwefelsäure zu betrachten.

Das Glycyrrhizin ist in kochendem Wasser weit leichter als in kaltem löslich. In Alkohol löst es sich schnell und in grosser Menge. Bei + 200° C. schmilzt es zu einer dunkelbraunen durchsichtigen Masse. Es ist vollkommen unkrystallisirbar; auch unter bedeutender Vergrösserung betrachtet, zeigt sich keine Spur von Krystallisation.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab für das Glycyrrhizin folgende Zusammensetzung:

C =	62,801	62,322	62,449
H =	7,621	7,638	7,667
O =	29,578	30,040	29,884
	100,000	100,000	100,000

Das Atomgewicht des Glycyrrhizins wurde aus der Verbindung desselben mit Bleioxyd bestimmt. Um eine Verbindung des reinen Glycyrrhizins mit Blei zu erhalten, versetzte V. eine Auflösung von

reinem Glycyrrhizin mit neutraler Bleizuckerauflösung. Der daraus entstehende Niederschlag bestand in 100 Th. aus 58,411 Zucker und 41,589 Bleioxyd, woraus sich für das Atomgewicht die Zahl 1958 ergiebt.

Die Zusammensetzung des Glycyrrhizins wird am besten durch folgende Formel ausgedrückt: C_{16} H_{24} O_6.

Schwefelsaures Glycyrrhizin. Um sich diese Verbindung rein zu verschaffen, löste V. reines Glycyrrhizin in W. auf und versetzte die Lösung mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in ein feines Leintuch eingebunden und in Wasser so lange malaxirt, bis derselbe nicht mehr sauer reagirte. Dieses Auswaschen geschieht freilich mit Verlust, da das schwefelsaure Glycyrrhizin auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist. Der Niederschlag wird hierauf stark getrocknet und in kochendem absolutem Alkohol gelöst. Nach der Verdampfung der alkoholischen Auflösung bleibt das schwefelsaure Glycyrrhizin als ein dunkelbrauner durchsichtiger Körper zurück. In kochendem Wasser ist es nach längerem Kochen löslich; die Auflösung ist vollkommen neutral.

Um die Menge der Schwefelsäure in diesem Salze zu bestimmen, löste man eine durch das Gewicht bestimmte Quantität schwefelsauren Glycyrrhizins in Wasser auf und versetzte die klare Auflösung mit Chlorbaryumlösung, bis kein weisser Niederschlag mehr entstand. Da das Glycyrrhizin mit Baryt eine Verbindung eingeht, so wurde hierauf der Niederschlag mit reiner Salzsäure in der Wärme behandelt, welche die Glycyrrhizin-Verbindung mit Baryt auflöst und den gebildeten schwefelsauren Baryt zurücklässt. Dieser wurde nun abfiltrirt, getrocknet, gewogen und der Gehalt an Schwefelsäure daraus berechnet. Es fand sich, dass das schwefelsaure Glycyrrhizin in 100 Th. aus 7,34 Schwefelsäure und 92,66 Glycyrrhizin besteht. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 1—5.*)*

Ueber die Darstellung des Chinins und Cinchonins und über die Unterscheidung dieser beiden Alkaloide, von Calvert.

Der Verf. hat sich überzeugt, dass die gewöhnliche im Grossen angewendete Methode, die Rinde mit Salzsäure zu extrahiren und den Auszug durch Kalk zu fällen, aus dem Grunde grosse Verluste mit sich führt, weil das Chinin in einer Chlorcalciumlösung und in Kalkwasser auflöslich ist. — Auch Aetzammoniak und Kalilauge wirken auflösend, so dass man sie ebenfalls nicht zum Fällen anwenden darf, insofern sich ein Ueberschuss des Fällungsmittels im Grossen schwer umgehen lässt. Chlorkalium löst dagegen das Chinin nicht auf, wenigstens nicht merklich. Dagegen sind Chinin und Cinchonin in Aetznatron vollkommen und in Chlornatrium und schwefels. Natron beinahe

gänzlich unlöslich. Der Verf. fällte die Auflösung eines Gemenges von schwefels. Chinin und Cinchonin durch Aetznatron im Ueberschusse, theilte das Filtrat in 2 Hälften, sättigte die eine durch Salzs. oder Schwefels. und prüfte sie durch Chlor und Ammoniak, versetzte dagegen die andere mit Chlorkalk. Es war durch diese empfindlichen Reagentien weder in der ersten Hälfte eine Spur Chinin noch in der zweiten eine Spur Cinchonin zu entdecken. — Von 0,084 Chinin lösten 30 Gr. einer Auflösung von schwefels. Natron und Chlornatrium 0,039 auf; davon kann 0,010 auf das Auswaschen gerechnet werden, bleiben 0,029, die wirklich gelöst wurden; 30 Gr. reines Wasser lösen aber bei + 16° 0,025 Chinin, so dass demnach jene Natronsalze nur wenig mehr auflösend wirken, als reines Wasser. Bei Cinchonin war der Unterschied noch unbedeutender. — Giesst man zu 2 Gr. einer gesättigten Auflösung von schwefels. Cinchonin 10 Gr. einer concentrirten Chlornatriumlösung, so entsteht ein reichlicher pulvriger Niederschlag. Mischt man 30 Gr. einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron und schwefels. Kali mit 10 Gr. einer gesättigten Lösung von schwefels. Chinin oder schwefels. Cinchonin, so scheiden sich nach einigen Stunden Nadeln ab, deren Zusammensetzung übrigens nicht näher untersucht wurde.

Mit Kalk wurden folgende Versuche angestellt, die jeden Zweifel über die im Eingange gemachte Angabe beseitigen: Zwei gesättigte Lösungen von schwefels. Chinin, welche also auf je 30,3 Gr. Wasser 0,10 schwefels. Chinin enthielten, wurden mit ebenfalls gleichen gesättigten Quantitäten (8 Gr.) von Kalkwasser, die bei 16° 0,011 Kalk enthielten, gefällt. Dieser Ueberschuss (da 0,1 schwefels. Chinin zur Zersetzung eigentlich nur 0,00712 Kalk erfordern) zeigte sich als nöthig zur Sättigung aller vorhandenen Schwefelsäure. Nach beendigter Fällung wurde die eine Probe mit 130 Gr. Kalkwasser, die andere mit 170 Gr. destill. Wasser versetzt, welche Quantitäten den Niederschlag zum Verschwinden brachten, so dass also Kalkwasser bedeutend stärker auflösend wirkt, als dest. W. — Ferner wurden 0,1 durch Natron frisch gefälltes, ausgewaschenes, zwischen Filtrirpapier getrocknetes (aber doch nur 0,084 trockenem Chinin entsprechendes) Chinin 24 St. lang in einer Flasche mit 30 Gr. Kalkwasser (worin bei 16° C. 0,041 Kalk) unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren 0,048 Chinin verschwunden, also nahe die doppelte Quantität, welche reines W. bei 16° gelöst haben würde. Rechnet man nun auch davon 0,010 auf die Waschwässer, so bleibt der Unterschied immer noch bedeutend genug, da dann 100 Th. gesättigtes Kalkwasser bei 16° 0,0466 trocknes Chinin mehr auflösen als Wasser. 30 Gr. einer bei 16° C. 10° am Aräometer (welches) zeigenden Chlorcalciumlösung lösten von 0,084 trockenem Chinin 0,05 auf, wovon wieder 0,01 für die Waschwässer abgezogen wird, so dass also das Auflösungsvermögen des Chlorcalciums noch bedeutender erscheint, als das des Kalkwassers. — Das Cinchonin ist in Kalkwasser und Chlorcalcium unlöslich.

Es wird also besser sein, künftig das Chinin und Cinchonin in

Grossen so darzustellen, dass man zwar ebenfalls die Rinde mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Auszug aber erst mit kohlens. Natron beinahe neutralisirt und dann durch Aetznatron in geringem Ueberschusse fällt.

Die zweite Abtheilung dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Mitteln, in schwefels. Chinin mit Sicherheit und ohne grosse Umstände das schwefels. Cinchonin nachzuweisen. Die bis jetzt bekannten Mittel sind dem Verf. nicht einfach genug. Die folgenden Versuche wurden mit Auflösungen von schwefels. Chinin und Cinchonin angestellt, welche 0,33 p. c. dieser Salze enthielten:

Schwefels. Chinin giebt mit Chlorkalk einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen, schwefels. Cinchonin dagegen einen auch im grössten Ueberschusse unlöslichen Niederschlag; in einem Gemenge beider Salze entsteht ein N., von dem bei Zusatz von viel Chlorkalklösung eine Quantität ungelöst bleibt, welche der vorhandenen Menge des Cinchoninsalzes proportional ist. Man kann sich also dieses vortrefflichen und empfindlichen Mittels auch zu annähernder quantitativer Schätzung der Verfälschung oder Verunreinigung bedienen — wahrscheinlich auch mit Erfolg zu Trennung der beiden Basen. Bei Anwendung des Mittels müssen aber die Lösungen stets hinreichend verdünnt sein, um eine Fällung von schwefels. Kalk unmöglich zu machen. Der constante Cinchoninniederschlag erscheint noch bei 1500fachen Verdünnung; bei $^1/_{3000}$ war eine permanente Trübung noch eben sichtbar.

Nächst dem Chlorkalk ist das Kalkwasser zu erwähnen, welches ebenfalls mit Chinin einen im Ueberschusse löslichen, mit Cinchonin einen permanenten N. giebt. — Ammoniak und kohlensaures Ammoniak verhalten sich eben so, doch sind sie noch weniger scharf und empfindlich als Kalkwasser. — Neutrale Chlorcalciumlösung endlich giebt wohl mit schwefels. Cinchonin einen N., mit schwefels. Chinin dagegen gar nichts.

Aetzkali giebt mit Cinchonin einen käsigen, permanenten, mit Chinin einen pulvrigen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag.

Aetznatron fällt beide Alkaloide permanent, aber das Chinin pulvrig, das Cinchonin käsig. — Kohlens. Kali und Natron geben mit beiden Basen permanente Niederschläge von gleicher Differenz des Ansehens. Doch werden reines Chinin und Cinchonin von kohlensauren Alkalien in einigem Grade aufgelöst.

Magnesiawasser trübt schwefels. Chinin durchaus nicht, erzeugt aber in schwefels. Cinchonin, selbst bei völligem Ausschlusse von Luft, nach einigen Stunden einen geringen Niederschlag.

Der Chlorplatinniederschlag ist bei Chinin pulvrig, bei Cinchonin käsig.

Rothes Cyaneisenkalium fällt beide Basen schwarzgrün (Cinchonin ein wenig heller); beide Niederschläge lösen sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzgrüner Farbe auf. Diese Lösung wird bei Chinin von Ammoniak nicht verändert; bei Cinchonin aber erzeugt Ammoniak einen neuen N. und entfärbt die Flüssigkeit grösstentheils.

Quecksilberchlorid, Jodkalium, Chlorkobalt, Chlornickel geben keine unterscheidende Reaction. *(Journ. de Pharm. 1842. II. p. 388—397.)*

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheit.

Ueber die zu erwartende neue Auflage der preussischen Pharmakopöe hat Medicinalrath Dr. Klose in Breslau einige vorläufige Bemerkungen bekannt gemacht, aus denen wir das Folgende um so lieber aufnehmen, als vielleicht noch Zeit zu Geltendmachung etwa dadurch angeregter Wünsche ist:

Ob der innere Haushalt des Buches in der sechsten Auflage derselben sich ändern, mithin auch, ob er dem der sächsischen Pharmakopöe, wie es dem Verf. sehr wünschenswerth scheint, ähnlich werden wird, weiss er nicht, aber die bisherige nicht glücklich gewählte Bezeichnungsweise der einfachen Arzneien *(„Hyoscyamus. Folia.“ — „Papaver. Capita“)*, über welche so viele Klagen erhoben worden sind, wird, wie es scheint, beibehalten werden. Dagegen stehen dieser Pharmakopöe grosse und im Ganzen erfreuliche Veränderungen in Betreff der aufzunehmenden Arzneistoffe und Arzneibereitungen selbst bevor.

Aus der Zahl der bisher vorgeschriebenen Arzneien scheidet nämlich folgende 203 aus: *Allium Cepa*, *A. sativum*, *Semen Amomi*, *Cortex angusturae*, *Aqua communis*, *Radix armoraciae*, *Herba arnicae*, *Asphaltum*, *Semen avenae excorticatum*, *Herba abrotani*, *Semen anethi*, *Balsamum peruvianum album* (welchen die vorige Ausgabe des Buches, obwohl mit dem Zusatze: *„Nigro non praeferatur,“* genannt hatte), *Baccae berberidis*, *Radix bryoniae*, *Herba basilici*, *Radix brassicae Rapae*, *Lapides cancrorum*, *Canella alba*, *Radix caricis arenariae*, *Castoreum Canadense* (fällt wahrscheinlich weg), *Cornu cervi ustum album*, *Cortex chinae ruber*, *Succus citri*, *Coccionella*, *Flores convallariae majalis*, *Creta alba*, *Semen cucumi*, *Radix curcumae*, *Radix caincae*, *Herba calendulae*, *Herba cherophylli silvestris*, *Herba clematidis erectae*, *Radix cynoglossi*, *Succus dauci inspiss. crudus*, *Semen erucae*, *Fabae albae*, *Semen foeni graeci*, *cortex pomi granati*, *Cortex Geoffroeae Surinamensis*, *Flores Granati*, *Graphites*, *Gypsum*, *Helmintochorton*, *Cortex hippocastani*, *Malthum hordei*, *Semen hyoscyami*, *Herba hyperici*, *Herba hyssopi*, *Radix imperatoriae*, *Nuces juglandis immaturae*, *Nucum juglandis cortex viridis*, *Lignum juniperi*, *Folia laurocerasi*, *Herba ledi palustris*, *Lac vaccinum*, *Lacca in granis*, *Radix lapathi acuti*, *Lapis calaminaris*, *Herba linariae*, *Lignum Campechianum*, *Herba majoranae*, *Folia malvae*, *Herba mari veri*, *Herba matricariae*, *Flores malvae vulgaris*, *Mel album*, *Flores melilotis citrinae*,

Fructus mororum, Herba origani cretici, Oleum origani cretici, Herba origani vulgaris, Ova Gallinacea, Oxalum, Mica panis albi, Passulae majores et minores, Piper album, Fabae Pichurim majores et minores, Turiones pini, Folia plantaginis majoris, Pulpa pruni cruda, Baccae rubi fruticosi, Extractum ratanhiae, Folia rhododendri chrysanthi, Sal marinum, Sal thermarum Carolinarum, Farina secalis, Stomachus vitulinus exsiccatus, Styrax calamita, Semen sabadillae, Sagapenum, Sago, Sandaraca, Sanguis draconis, Radix saponariae, Herba scordii, Tacamahaca, Radix tormentillae, Cortex ulmi interior, Herba verbasci, Herba veronicae, Flores violae, Pampini vitis cum foliis. — Acidum phosphoricum purum, Sagapenum depuratum, Aqua aromatica, Aqua asae foetidae, Aqua cerasorum, Aqua citri, Aqua laurocerasi, Aqua menthae crispae, Aqua rutae, Aqua salviae, Aqua petroselini, Aqua rubi idaei, Calcaria sulphurata, Carbo spongiae, Cereoli plumbici, Chinium, Cinchonium sulphuricum, Fructus capsici annui praeparatus, Elixir e succo glycyrrhizae, Emplastrum aromaticum, Emplastrum conii, Emplastrum hyoscyami, Emplastrum meliloti, Emplastrum sulphuratum, Extracta centaurei minoris, Chamomillae, fumariae, graminis, millefolii, aconiti herbae recentis, Angelicae, radicis arnicae, belladonnae herbae recentis, Calami, Chinae spirituosum, helenii, levistici, pimpinellae, Calendulae pulsatillae, vitis pampinorum, marrubii, ligni campechiani, Chinae regiae, ligni guajaci, salicis, chinae fuscae frigide paratum, valerianae frigide paratum, ferri pomatum, nucum juglandis, Ferrum oxydulatum nigrum, Gas acidi carbonici, Gas acidi muriatici oxygenatum, Graphites depuratus, Gelatina salep, Hydrargyrum aceticum, Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum, Kali carbonicum acidulum, Kali causticum siccum, Liquor hydrargyri nitrici oxydulati, Liquor natri caustici, Liquor pyro-tartaricus, Liquor saponis stibiati, Linimentum ammoniaco-camphoratum, Massa pilularum e cynoglosso, Mixtura camphorata, Mixtura pyro-tartarica, Morsuli antimoniales Kunkelii, Oleum absinthii coctum, O. anethi aethereum, O. corticum aurantiorum, O. campheratum, O. chamomillae coctum, O. chamomillae terebinthinatum, O. cumini, O. hyoscyami coctum, O. hyperici coctum, O. reacum, juglandis rec., O. lini sulphuratum, O. majoranae, O. menthae crispae terebinthinatum, O. myrrhae, O. ovorum, O. petroselini, O. jecoris aselli, O. rusci* (das letztgenannte war bisher noch in der Arzneitaxe aufgeführt), *O. rutae, O. terebinthinae sulphuratum, Oxymel colchici, Pasta cacao cum lichene Islandico, Pasta cosmetica, Plumbum tannicum, Pulpa*

* ? Hat schon in der vorigen Auflage nicht gestanden.

cassiae, *Pulpa prunorum depurata*, *Pulvis aërophorus e magnesia carbonica*, *Pulvis antepilepticus*, *Pulvis cosmeticus*, *Pulvis sternutatorius*, *Pulvis temperans*, *Resina jalapae praeparata*, *Resina ligni Guajaci*, *Species ad cataplasma*, *Species ad fomentum*, *Species ad gargarisma*, *Species resolventes*, *Species ad suffiendum*, *Spiritus roris marini*, *Spiritus serpylli*, *Stannum raspatum*.

Neuaufgenommen werden dagegen folgende 41: *Herba ballotae lanatae*, *Folia bucco*, *Lichen Caraghen*, *Indigum*, *Kreosotum*, *Lini placenta seminum*, *Herba lobeliae inflatae*, *Herba lycopodii clavati*, *Pix liquida*, *Sapo viridis*, *Flores stoechados*, *Flores tiliae*, — *Acetum digitalis*, *Acidum aceticum concentratissimum*, *Acidum querc. tannicum*, *Amygdalinum purum*, *Aqua Cascarillae*, *Aqua Kreosoti*, *Aqua magnesiae carbonicae*, *Charta antirheumatica*, *Chinium muriaticum*, *Chinioidinum*, *Emetinum purum*, *Emetinum coloratum*, *Extractum nicotianae*, *E. cinae aethereum*, *E. colocynthidis comp.*, *E. mezerei aethereum*, *E. sassaparillae*, *E. sennae*, *Ferrum hydrocyanicum*, *Ferrum jodat. saccharatum*, *Hydrargyrum bijodatum*, *Hydrargyrum hydrocyanicum*, *Hydrargyrum jodatum*, *Liquor ferri oxydati acetici*, *Liquor ferri oxydati hydrati*, *Massa pilularum ferruginosa*, *Oleum salviae aethereum*, *Oleum sinapis aethereum*, *pilulae antodontalgicae*.

Es hätten sich wohl gute Gründe auffinden lassen, aus der Zahl der bisher vorgeschriebenen Arzneien nicht zu streichen: *Lignum campechianum*, *Emplastrum aromaticum* und *Oleum lini sulphuratum*, vornehmlich aber *Radix caricis arenariae* und *Extractum ferri pomatum*. Dagegen glaubt K., dass, ganz unbeschadet der Kunstausübung, aus der Reihe der beibehaltenen Arzneien noch wegfallen könnten: *Ambra*, *Amylum*, *Aqua asae foetidae composita*, oder wenn man diese gern beibehalten will *Aqua foetida antihysterica**, ferner (mit Beibehaltung der *Aqua cerasorum*) *Aqua cerasorum amygdalata*, *Aqua melissae*, *Bolus alba et Armena*, *Cerasa acida siccata*, *Cortex citri*, *Emplastrum ammoniacum*, *Ferrum pulveratum*, *Flores malvae arboreae*, *Flores tanaceti*, *Os sepiae*, endlich *Liquor myrrhae* und *Unguentum hydrargyri citrinum*. — In der Reihe der neu aufgenommenen Arzneien, unter welchen *Herba ballotae lanatae* und das unreine *Emetinum coloratum* wohl am en-

* Die fünfte Ausgabe der preussischen Pharmakopöe enthält unter dem Namen „*Aqua foetida antihysterica* (*Aqua foetida Pragensis*)" eine Arzneibereitung, deren Vorschrift allerdings grosse Aehnlichkeit besitzt mit jener in der sächsischen Pharmakopöe enthaltenen, nach welcher das eigentliche Prager Stinkwasser bereitet wurde. Aber mit dieser Vorschrift hat jene der „*Aqua asae foetidae composita*" der preussischen Pharmakopöe nichts gemein, als den Stinkasant und die Engelwurzel.

behrlichsten erscheinen möchten, werden Viele ungern vermissen: *Cadmium sulphuricum*, *Ferrum lacticum*, *Veratrinum purum*, *Extractum cubebarum aethereum* und *Zincum muriaticum*. Auch wäre es auffallend, wenn *Herba lobeliae inflatae*, nicht aber *Tinctura lobeliae*, Aufnahme in die neue Pharmakopöe finden sollte. (*Henke's Zeitschrift für Staatsarzneik.* 1843. *S.* 45—52.)

Kleinere Mittheilungen.

Oleometer. Unter diesem Namen hat Lauroy in Rouen ein Instrument zu Entdeckung der Verfälschungen der gebräuchlichsten Oele (besonders des Rüböls mit Leinöl, Dotteröl und Thran u. s. w.) angegeben, u. Girardin, Preisser und Person haben darüber einen sehr günstigen Bericht erstattet. Das Instrument kommt ganz mit den seit Jahren von Fischer in Leipzig verfertigten Oelwaagen überein, es ist nämlich ein Aräometer, dessen Spindel eine Eintheilung enthält, welche für die bei Oelen vorkommenden äussersten Gränzen des spec. Gew. ausreicht. Es ist mit einer passenden Vorrichtung versehen, um alle Versuche bei der Normaltemperatur, für welche das Instrument graduirt ist, leicht ausführen zu können, worin es vom Fischer'schen Instrumente abweicht. (*Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 397—400.)

Kiesteine. Kane (*Lond. medic. Gaz.* 1842. *Nov.*) u. Griffith (*Lond. and Edinb. monthly Journ.* 1842. *Dec.*) haben neue Versuche über diesen Gegenstand publicirt, in denen der Begriff des Kiesteins sachgemäss auf die sich bildende Haut beschränkt wird. Das regelmässige Erscheinen dieser Haut auf dem Urine Schwangerer nach längerem Stehen bestätigt sich, so wie das Vorangehen nadelförmig krystallinischer Häutchen und das spätere Zerreissen und zu Boden Sinken der Haut. Dagegen ist weder die zu Bildung der Haut nöthige Zeit, noch die Art und Weise der Bildung selbst (bald vom Rande, bald vom Centrum aus), noch das Ansehen des Häutchens (welches oft fleckig erscheint), noch endlich der von manchen angegebene Käsegeruch constant. Zur Annahme eines besondern organischen Stoffes (Gravidin Stark's) in der Haut liegt kein genügender Grund vor. Griffith giebt sich viele Mühe zu beweisen, dass das Eiweiss in seinen Lösungen nicht blos suspendirt, sondern wirklich aufgelöst sei; da bei uns Niemand an der wirklichen Auflöslichkeit des Eiweisses zweifelt, können wir diese Beweisführung übergehen.

Analyse eines Uterinpolypen. J. Girardin hat einen durch Operation entfernten Polypen des Uterus näher untersucht und ihn, wie zu erwarten war, fast allein aus Faserstoff mit sehr wenig Hämatosin, Fett und phosphors. Kalk zusammengesetzt gefunden. (*Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 377—379.)

Lithofellinsäure hat Heumann auch aus dem *Bezoar orientalis* — bekanntlich einer Concretion aus dem vierten Magen der *Antilope cervicapra*, dargestellt. Er ist der Meinung, dass die Lithofellinsäure identisch mit der von Berzelius in der alten eingedickten Rindsgalle aufgefundenen Fellansäure sei. (*B. R. XXV. p.* 226—228.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

(Neues physikalisches Werk.) In **1.** und **2.** Lieferung ist in allen Buchhandlungen vorräthig:

Die Experimental-Physik.

Zum Selbst-Unterrichte für Gebildete und zum Gebrauche in Real- und polytechnischen Schulen.

Nach der 3ten Auflage des Französischen des

F. Marcet,

Professor an der Akademie zu Genf,

übersetzt von **G. Kißling**, Professor,

Lehrer der mathem. u. physik. Wissenschaften und der neuern Sprachen.

(Ungefähr 25 Bogen Text und 6 Tafeln Figuren. In 6 Lieferungen. à 24 kr. oder ¼ Rthlr.)

Klarheit und Fasslichkeit der Darstellung, ausserordentlich zweckmässie Wahl der Beispiele und die geschehene Benutzung der Bereicherungen, welche die Physik durch Erfahrungen und Versuche der neuesten Zeit, besonders in Bezug auf Dampf (Dampfmaschinen), Galvanismus (Galvano-Plastik), Elektricität (Electro-Magnetismus), Licht (Daguerreo-Typie) und Meteorologie (Physik des Luftkreises) etc. gewonnen hat, diess — und dass es auch für Solche berechnet ist, welche keine mathematischen Kenntnisse besitzen, — sind die Vorzüge, welche dieses Werk vortheilhaft auszeichnen.

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Denjenigen Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, nächste Ostern in unser pharmaceutisches Institut einzutreten, theilen wir hierdurch mit, dass wir, um mehrseitigen Wünschen zu entsprechen, für die zu Ostern Eintretenden einen neuen Lehrcursus beginnen werden, welcher **den 24. April** seinen Anfang nehmen wird.

Wir glauben nicht nöthig zu haben, durch Lobpreisungen zur Theilnahme an unserer Anstalt besonders aufzumuntern, da die bedeutend zunehmende Frequenz und das Urtheil Derer, welche unser Institut bereits besucht haben, genügende Fürsprache leisten.

Eben so wenig halten wir es für nöthig, auf die, in No. 13 & 14 der Vaterlandsblätter enthaltene Beleuchtung unserer Anstalt irgend etwas zu entgegnen, weil von kühn aufgestellten Behauptungen dieser Art wohl kaum zu erwarten steht, dass sie Eingang bei Denen finden werden, welche sich zum **practischen** Apotheker ausbilden wollen.

Anonyme Angriffe solcher Gegner, welche unsere, in No. 361 der Leipziger Allgem. Zeitung (vorig. Jahrgang) ausgesprochenen Ansichten nicht zu widerlegen vermögen, können unser Interesse **nur** fördern.

O. R. Abendroth, Dr. Ph. ***F. Holl,*** Dr. Ph.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches

Central Blatt.

22. Febr. 1843. № 8.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung, von SCHAFFHAEUTL. — Untersuchungen über den menschlichen Harn, von Dr. C. G. LEHMANN. — Ueber das Coumarin oder Stearopten der Tonkabohnen, von DELALANDE. — Physiologisch-chemische Untersuchungen Dr. LEHMANN's; vorläufige Notiz der Redaction. — Ueber Guano, von BERTELS und FRITZSCHE.

KL. MITTH. Analyse eines menschlichen Darmsteines (oder Gallensteines?). — Quellsäure und Quellsatzsäure, vom Apotheker CERUTTI in Camburg. — HAGEN-BUCHOLTZ'sche Stiftung.

Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung, von SCHAFFHAEUTL.

Die Veranlassung zu folgenden Versuchen gaben einige Beobachtungen, die zufällig bei einem Amalgamationsversuche, wo sogenannte rothe Schwände, durch Rösten von Schwefelkiesen erhalten, mit Kochsalzlösung gemischt und mit Quecksilber zusammengerieben wurden, sich darboten.

Wird metallisches Quecksilber vorsichtig mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid in Berührung gebracht, so geht keine Veränderung in der chemischen Constitution der Lösung hervor. Wird jedoch das Quecksilber mit der Metallsalzlösung stark geschüttelt, so dass es sich in feine Körner vertheilt: so entfärbt sich die Lösung in demselben Augenblicke, und sie ist dann, wenn Quecksilber genug vorhanden war, aus einer Oxyd- oder Chloridverbindung in ein Oxydulsalz oder in ein Chlorür umgewandelt worden. Ein Theil des Quecksilbers hat sich dann in schwefelsaures Quecksilberoxyd, oder, merkwürdig genug, in Quecksilberchlorür umgewandelt, das dann die Hüllen der äusserordentlich feinen Quecksilberkügelchen bildet, in welche das Metall durchs Schütteln verwandelt worden war. Die Wirkung erfolgt am geschwindesten, wenn die Auflösung etwas sauer war, geht aber auch noch vollständig in einer neutralen Salzlösung von Statten, eine basische Metallsalzlösung jedoch wird auf diese Art nicht merklich verändert.

Wird schwefelsaures Eisenoxyd mit Kochsalz zusammengerieben, die Masse mit Wasser zur breiartigen Consistenz gebracht und dann auf diese Masse in der Reibschale ein Tropfen Quecksilber gesetzt, so verliert das metallische Quecksilber im Momente der Berührung seine ihm eigenthümliche Flüssigkeit, und bleibt auf seiner Stelle breiartig, wie im Zinnamalgam liegen. Wird diess Quecksilber nun mit der Masse, auf der es ruht, zusammen gerieben, so bildet sich ruhig und ohne Temperaturerhöhung Quecksilberchlorür, das durch Sublimation sehr leicht wieder erhalten werden kann. Zu gleicher Zeit verwandelt sich der zusammenziehende Geschmack des Eisenoxydsalzes in den süsslichen des Eisenoxyduls, während sich die früher dunkelrothe Masse stark verdickt und fleischroth erscheint.

Mischt man ferner schwefelsaures Eisenoxyd mit so viel Kochsalz, als gerade zur wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile nöthig ist, rührt es mit Wasser an, und lässt es in der Kälte auch noch so lange stehen und selbst eintrocknen, so entsteht nie eine wechselseitige Zersetzung der beiden Salze. Der Geschmack der Masse bleibt unverändert, das Kochsalz krystallisirt wieder heraus und die Zersetzung, in Berührung mit Quecksilber, geht noch eben so schnell vor sich, als im Momente des ersten Zusammenreibens.

Wir haben oben gesehen, dass in dem Gemenge auch im feuchten Zustande, in der Kälte, keine Zersetzung vor sich geht. Erhitzt man jedoch die feuchte Masse bis etwa zu 60° C., so entwickelt sich salzsaures Gas. Ist alles Wasser verdampft, so entwickelt sich Chlor allein, und Eisenoxyd und schwefelsaures Natron bleiben zurück. Wird jedoch das schwefelsaure Eisenoxyd und das Kochsalz vorher geglüht, so erscheint während der Dauer des ganzen Zersetzungsprocesses Chlor allein, das sich, auch wenn man das Gas nicht auffängt und die Mischung in einem offenen Gefässe glüht, sogleich durch den Geruch zu erkennen giebt, und durch die Erscheinung, dass, wenn man vor dem Glühen Blattgold mit der Mischung zusammengerieben hat, Wasser nach dem Glühen ein Goldsalz auszieht, das mit Zinnsesquioxydul den schönsten Goldpurpur giebt.

Untersucht man nun ferner das Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz im ersten Stadium der glühenden Zersetzung, so stösst man zuerst auf die unerwartete Bildung von Eisenoxydul, dessen Menge wächst bis zur Mitte des Processes, und nimmt dann in der letzten Hälfte eben so regelmässig wieder ab, bis am Ende desselben wiederum nichts mehr weiter als Oxyd zu finden ist. Wasser, das vor dem Glühen das schwefelsaure Eisenoxyd auflöste, zieht nun nichts mehr als schwefels. Natron aus, und reines Eisenoxyd bleibt zurück.

Wenn wir das Gemenge in einer Formel ausdrücken, so ergiebt sich $Fe_2 O_3$, $3 SO_3 + 3 Na Cl_2$. Der Formel und der Theorie der Bergmann'schen doppelten Wahlverwandtschaft nach würde man erwarten, dass durch chemische Umsetzung beider elektronegativer Stoffe, Eisenchlorid und schwefels. Natron erhalten wurde. Allein in

ler ersten Hälfte des Zersetzungsprocesses erscheint statt dieser Formel $Fe_2 Cl_6 + 3 (Na O, S O_3)$ die folgende:

$$\left.\begin{matrix} 2 (FeO, SO_3) \\ 2 Na Cl \end{matrix}\right\} + NaO, SO_3 + Cl_2,$$ welches entweicht.

Und hier bleibt auch die Zersetzung stille stehen, wenn während des Experimentes die Luft ausgeschlossen bleibt, und nur mässige Glühhitze angewandt wird. Bei stärkerer Hitze schreitet jedoch die Zersetzung fort, bis schwefels. Natron und metallisches Eisen allein zurückgeblieben ist, während alles Chlor entwichen ist. Hat jedoch die atmosphärische Luft Zutritt im Verlaufe der zweiten Hälfte des Processes, so nimmt das Eisenoxyd aus der Luft eben so viel Sauerstoff wieder auf, als es an das Natrium abgiebt und zuletzt bleibt Eisenoxyd und schwefelsaures Natron zurück. Leitet man deshalb in der zweiten Hälfte der Operation atmosphärische Luft durch die Retorte, so ist künftig zur Chlorbereitung kein Braunstein mehr nöthig.

Es wurde ferner der Zersetzung des Gemenges in schwefelsaures Eisenoxydul etc. auch auf nassem Wege schon oben Erwähnung gethan und zugleich bemerkt, dass unter solchen Umständen statt der Wärme ein anderes chemisches Element nöthig sei, das Quecksilber nämlich, um den Zersetzungsprocess einzuleiten.

Zu näherer Erläuterung bereitete der Verf. wieder aus chemisch reinem Eisenoxyd durch Uebergiessen mit etwas concentrirter Schwefelsäure, Digeriren, Abdampfen, Einkochen und Glühen eine Masse, die in 20 Grm. 3,456 Schwefelsäure, 2,29 an die Schwefelsäure gebundenes Eisenoxyd, dann 14,254 Theile freies Eisenoxyd enthielt. Diese Quantität von 20 Grm. wurden nun mit 5,102 Grm. chemisch reinem geglühtem Kochsalze gemengt, mit Wasser breiartig angerührt und dann 17,45 Grm. Quecksilber hinzugefügt, das durch Umrühren mit dem Pistille sogleich verschwand, während sich die Masse auffallend verdickte und trocken wurde. Die Masse wurde nun in der Reibschale selbst in ganz gelinder Hitze vollständig getrocknet, so genau als möglich aus der Reibschale in eine gläserne Retorte gebracht, und mit der Retorte gewogen. Sie wog jetzt 43,73 Grm., sie hatte also 1,18 Grm. Wasser gebunden. Die trockene Masse hatte im Mörser eine röthlich graue Farbe angenommen, die sich durch Zerreiben in eine kugellackrothe Farbe verwandelte.

Nachdem die Retorte eine Stunde lang im Sandbade über der Weingeistlampe geglüht worden, hatte sie verloren, 2,01 Grm. Im Retortenhalse und in der Vorlage fand sich etwas Salzsäure, die nicht mehr als 0,03 Grm. betrug. Im obern Theile des Retortenhalses hatte sich Quecksilberchlorür in schönen Nadeln krystallisirt, die gewaschen, getrocknet und gewogen 19,03 Grm. ausmachten. Das Waschwasser enthält nichts als Salzsäure, aber keine Spur von Quecksilber. — Das in Chlornatrium wirklich vorhandene Chlor würde mit dem angewendeten Quecksilber 20 Grm. Calomel gegeben haben. Es fand also ein Verlust von 0,95 Grm. Statt. Nachdem der Bauch der Retorte jedoch noch einmal dem freien Feuer ausgesetzt worden war, sublimirten sich noch nahe 0,65 Grm. Calomel.

Am Gewölbe der Retorte hatte sich etwas Eisenchlorid sublimirt, das mit einem nicht mehr bestimmbaren pulverigen Sublimate, vielleicht Eisenchlorür, oder auch Calomel, 0,22 Grm. wog.

Aus diesen einfachen Daten ergiebt sich erstens, wie wenig Chlorwasserstoffsäure frei werde, selbst wenn das Gemenge 10 pCt. Wasser enthält, und zweitens, dass, um reinen Calomel auf eine einfache und wenig kostspielige Weise zu bereiten, es nichts weiter bedürfe, als Schwände von nicht ganz kalt gerösteten Schwefelkiesen, oder überhaupt wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd mit der nöthigen Menge Kochsalz und Quecksilber zu vermengen und das Ganze der Sublimation zu unterwerfen; während die gewöhnliche Art der Calomelbereitung zuerst Sublimat nöthig hat, um diesen mittels Quecksilber in das Chlorür zu verwandeln.

Um weiter zu überzeugen, ob der Calomel in der feuchten Mischung schon als solcher vorhanden oder erst ganz durch erhöhte Temperatur gebildet werde, diene folgender Versuch:

Die oben angeführte Mengung von 20 Grm. schwefelsäurehaltigen Eisenoxydul, Kochsalz und Quecksilber, die zusammen 42,55 Grm. wiegt, wurde in einem wohlverstopften Kolben mit Wasser übergossen, und über der Lampe bis zum anfangenden hörbaren Kochen erhitzt. Das Unaufgelöste wurde auf einem Filtrum gesammelt, nicht gewaschen und in sehr gelinder Hitze getrocknet. Der *Rückstand* wog nun 32,08 Grm.; es waren also 10 Grm. in der Auflösung enthalten.

Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde nun unter andern auf Chlor untersucht. Die Auflösung enthielt 1,948 Grm. Chlor, es waren also 1,052 Grm. Chlor, das ist etwas weniger als die Hälfte des wirklich vorhandenen Chlors, mit Quecksilber als Calomel unauflöslich in dem Rückstande geblieben. 1,052 Chlor brauchen 0,69 Natrium, und diess Natrium hat 0,237 Sauerstoff nöthig, um in Natron verwandelt zu werden. Deshalb, wenn die vorhandene Menge schwefelsauren Eisenoxyds diese Menge Sauerstoff hergeben würde, so würde es dadurch gerade in schwefelsaures Eisenoxydul umgewandelt worden sein, wie auch ein zweites Experiment gelehrt hat, in welchem das Eisenoxydul durch kohlensauren Kalk bestimmt worden war. Auf nassem Wege deshalb, ohne Glühen, geht die gleich anfangs erwähnte Zersetzung nur die Hälfte ihres Ganges, doch das Quecksilber reducirt das schwefelsaure Eisenoxyd zum schwefelsauren Eisenoxydul, wie auch gleich das erste Experiment gezeigt hat, wo man schwefels. Eisenoxyd blos mit Quecksilber schüttelte, nur bildet sich hier, bei der Gegenwart von Kochsalz statt des schwefelsauren Quecksilberoxyds Quecksilberchlorür. Dasselbe Resultat endlich wurde auch erhalten bei einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz allein, wo erhöhte Temperatur die Stelle des Quecksilbers vertrat. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. S. 25—40.)*

Untersuchungen über den menschlichen Harn, von Dr. C. G. Lehmann.

III. Zusammensetzung des Harns bei bestimmter Nahrung.

1. Bei rein animalischer Nahrung. Der Verf. unterwarf sich 12 Tage einer ausschliesslich animalischen Diät, wobei selbst Butter und Milch vermieden wurden. Getränk blos Wasser. Die letzten 4 Tage verzehrte er nur Eier, täglich 32 Stück, in denen 497,28 Gr. Dotter und 736,32 Gr. Eiweiss (im Ganzen circa 350 Gr. trockene Nahrungsmittel). Nach Abzug des Aschengehaltes fanden sich im Eiweiss 13,28, im Dotter 18,46 p. c. trocknes Albumin, im Dotter 31,81 p. c. Fett, so dass also in 24 St. 189,7 Gr. trocknes Albumin und 157,48 Gr. Fett genossen wurden. In dem Albumin waren nach Scherer's Analyse 104,335 Gr. C. und 30,16 N. enthalten, im Dotterfett (worin der Verf. stets erst nach dem Bebrüten Cholesterin fand) wohl höchstens 124,41 Gr. C. Der Verf. consumirte also täglich 228,75 Gr. C., d. h. 37 Gr. weniger, als nach Liebig das Minimum der täglichen Kohlenstoffconsumtion beträgt. Bei gemischter Kost pflegt der Verf. täglich 310—320 Gr. C. zu consumiren. Sein Gew. betrug vor der animalischen Kost 73780, nach derselben 73731 Gr.; sein venöses Blut enthielt bei gemischter Kost 5,323 p. c. Albumin und 0,331 Fibrin, am 5ten Tage der animalischen Kost 5,781 Alb. und 0,491 Fibr., am 12ten Tage 6,275 Alb. und 0,665 Fibrin.

Es ergab sich nun aus den 12 Tage fortgesetzten Versuchen Folgendes:

	Maximum.	Minimum.	Mittel aus allen Versuchen.	Mittel bei gemischter Kost.
Absolutes Gew. des Harns in 24 Stunden.	1346	979	1202,5	1057,8
Spec. Gewicht	1,0307	1,0187	1,0271	1,0220
Procente festen Rückstandes	9,068	5,921	7,548	6,582
Summe der festen Bestandtheile.	89,84	79,34	87,44	67,82

Es wurde also täglich ungefähr $^1/_4$ aller consumirten trocknen Nahrungsmittel wieder durch den Harn abgeschieden. Merkwürdig ist, dass sich bei animalischer Kost nicht blass die Quantität der festen Bestandtheile, sondern auch die des Wassers vermehrt hat. Die Farbe des Harns war ganz klar, blass strohgelb; Salpeters. fällte unmittelbar fast farblosen Harnstoff; die sich in geringer Menge und deutlich krystallinisch abscheidende Harnsäure war blass lehmgelb, wurde aber an der Luft schnell licht scharlachroth; der Geruch des Harns war schwach, die Reaction deutlich sauer; Zersetzung trat erst nach längerer Zeit ein.

Zwei genaue Analysen des während ausschliesslichen Eiergenusses

an zwei verschiedenen Tagen gelassenen Harns gaben folgende Resultate:

Wasser	90,932	93,327
Harnstoff	5,379	4,165
Harnsäure	0,141	0,118
freie Milchsäure	0,228	0,164
milchs. Salze	0,167	0,102
in W. lösl. Extract	0,082	0,061
in Alkohol lösl. Extr.	0,450	0,324
Schleim	0,009	0,011
Kochsalz u. Salmiak	0,537	0,346
schwefels. Salze	1,151	0,708
phosphors. Natron	0,552	0,404
phosphors. Erde	0,372	0,270

Die Procente von Harnstoff im ganzen Harne schwankten zwischen 4,165 und 5,379, die Harnstoffprocente im festen Rückstande von 58,815 bis 64,382, endlich war die täglich excernirte Harnstoffmenge 49,134 bis 56,887 Gr., im Mittel 53,198 Gr. Bei gemischter Kost wurden täglich im Mittel nur 32,498 Gr. abgeschieden. Da nun in dem abgeschiedenen Harnstoffe täglich circa 25 Gr. Stickstoff enthalten sind, so ist diess $^5/_6$ von dem bei rein animalischer Diat überhaupt in den Körper gekommenen Stickstoff. Die Summe der *täglich* abgeschiedenen Harnsäure betrug 1,371 bis 1,546 Gr., im Mittel 1,478 Gr., bei gemischter Kost 1,183. Das Verhältniss der Harns. zu den übrigen Harnbestandtheilen ist bei animalischer Kost 1 : 59,7, bei gemischter 1 : 58,5, also zwar eine kleine absolute Vermehrung, aber eine eben so kleine relative Verminderung der Harnsäure. Schon diess zeigt, dass die Harnsäurebildung von ganz anderen Umständen abhängt, als die Harnstoffbildung.

Die abgeschiedene freie Milchsäure betrug während der letzten 4 Tage ohne grosse Differenz täglich 2,167 Gr.; es kann also der grössere Theil des Harnstoffs gar nicht an Milchsäure gebunden gewesen sein. — Die absolute Menge der phosphorsauren Erden betrug mit geringem Unterschiede täglich 3,562 Gr. (bei gemischter Kost nur 1,13 Gr.). Man kann diess nicht aus den mit dem Eiweiss in den Körper gekommenen phosphors. Erden erklären, da bei gemischter Kost häufig viel grössere Mengen davon aufgenommen, aber grösstentheils durch die festen Excremente entleert werden. Der Mensch excernirt überhaupt mehr phosphors. Salze, als er aufnimmt; er bildet sie offenbar durch Oxydation des Phosphorgehalts animalischer Stoffe. Hier erklärt sich nun die Vermehrung durch die grössere Quantität phosphorhaltiger Proteinverbindungen und phosphorhaltiger Eierfetts, welche bei animalischer Diät in den Körper kam. Kalk wird schon im Trinkwasser genug zugeführt. — Auch das phosphors. Natron im Urin hat sich bei animalischer Kost beträchtlich vermehrt.

2. Bei rein vegetabilischer Nahrung, mit Vermeidung von Butter (statt der Olivenöl genommen wurde). Die Versuche

wurden vom Verf. und Prof. Hasse während 12 Tagen angestellt. Man bemerkte während der Zeit keine Veränderung des Befindens und der Excretionen. Der Harn war braungelblich, von schwachem Geruche, deutlich sauer, wurde erst nach 6—8 Tagen alkalisch. Der dunkelbraune Morgenharn setzte bald Schleim und nach einiger Zeit hellröthliche, krystallinische Harnsäure ab. Es fand sich nun:

	Bei vegetabilischer Kost.			Bei animal. Kost.	Bei gemischter Kost.
	Maxim.	Minim.	Mittel.	Mittel.	Mittel.
Absolute Menge des täglichen Harns	1212	720	909	1202,5	1057,8
Specifisches Gewicht	1,0342	1,0164	1,0275	1,0271	1,0220
Fester Rückst. in 100	8,276	5,001	6,641	7,548	6,582
Feste Theile in 24 St.	66,248	54,082	59,235	87,44	67,82

Die Verminderung der absoluten Harnmenge liegt gewiss nur in der starken Transpiration während der heissen Sommertage. Die Verminderung der festen Bestandtheile liess sich voraussehen. Man sieht übrigens, dass die spec. Gewichte wenig Aufschluss geben.

Das Verhältniss des Harnstoffs zu den übrigen festen Bestandtheilen war im Mittel 100 : 155,8; bei animalischer Kost 100 : 116, bei gemischter 100 : 163. Die absolute tägliche Harnstoffmenge war im Mittel = 22,481 Gr., bei animalischer Kost 53,198, bei gem. 32,498.

Das Verhältniss der Harnsäure zu den andern Bestandtheilen war im Mittel 1 : 57,5, bei animal. Kost 1 : 59,7, bei gemischter 1 : 58,5; die absolute tägliche Menge 1,021 Gr., bei animal. Kost 1,478, bei gemischter 1,183. Die obigen Bemerkungen bestätigen sich dadurch völlig.

Milchsäure wurde im Mittel täglich frei 1,189 Gr., gebunden 1,371 Gr. abgeschieden. Es scheint fast, als ob die Milchsäureausscheidung durch die Nahrung nicht sehr afficirt wird. Bei vegetabilischer Kost ist ein grösserer Theil der abgeschiedenen Milchsäure gebunden.

Am auffallendsten verändert sich die Quantität der Extractivstoffe. Es bildet nämlich die Summe der in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoffe von den ganzen festen Theilen bei vegetabilischer Kost 29,5 p. c., bei animalischer Kost 5,8 und bei gemischter 16,6. Die absolute tägliche Quantität ist bei vegetabil. Kost 16,5 Gr., bei animal. 5,2 Gr. und bei gemischter 10,5 Gr.

Es folgen hier noch drei vollständige Analysen des bei vegetabilischer Kost gelassenen Harnes:

Wasser	92,910	94,191	93,492
Harnstoff	2,831	2,242	2,569
Harnsäure	0,117	0,101	0,098
Freie Milchsäure	0,155	0,101	0,135
Milchsaure Salze	0,239	0,198	0,206
In W. lösl. Extract	0,380	0,281	0,334
In Alkoh. lösl. Extr.	1,784	1,378	1,577

Schleim	0,012	0,010	0,010
Kochsalz u. Salmiak	0,380	0,307	0,371
Schwefels. Salze	0,716	0,714	0,723
Phosphors. Natron	0,354	0,368	0,374
Phosphors. Erden	0,122	0,109	0,111

3. Bei völlig stickstofffreier Kost. Versuche in dieser Beziehung sind sehr schwer anzustellen, wegen des Uebelbefindens, das nach 2—3 Tage fortgesetzter Entziehung alles Stickstoffs eintritt, so dass eine rein physiologische Beobachtung nicht mehr möglich ist. Am besten wurde noch 3 Tage lang eine Kost aus Mandelölemulsion, Zucker und Stärke vertragen. Es wurden täglich 400 Gr. Stärke, Zucker und Gummi, und 125 Gr. Mandelöl, worin in Summa etwa 280 Gr. C. verbraucht. Der Harn wurde fast braunroth, reagirte nur höchst wenig sauer; Salzsäurezusatz verdunkelte die Farbe, schied aber keine Harnsäure ab. Nach 24—36 St. wurde der Harn alkalisch. Von Hippurs. fand sich in 5 Beobachtungen keine Spur. Die Vermehrung der Extractivstoffe und milchs. Salze war noch bedeutender, als bei rein vegetabilischer Kost, doch bestehen die milchsauren Salze zu $^{10}/_{11}$ aus milchs. Ammoniak, so dass zu Sättigung der vermehrten Milchsäure mehr Ammoniak, als Harnstoff erzeugt worden ist. Der Harnstoff hat sich natürlich sehr vermindert. Es wurden am zweiten Tage 977, am dritten 1113 Gr. Harn entleert *und* an beiden Tagen waren in 100 Theilen enthalten:

Wasser	95,398	96,511
Harnstoff	1,892	1,108
Harnsäure	0,089	0,054
Milchs. u. Salze	0,498	0,511
In W. lösl. Extract	0,280	0,276
In Alkoh. lösl. Extr.	0,832	0,878
Schleim	0,011	0,011
Kochs. u. Salmiak	0,274	0,114
Schwefels. Salze	0,325	0,298
Phosphors. Natron	0,301	0,248
Phosphors. Erden	0,100	0,091

Als Uebersicht der mittlern Resultate aller hier mitgetheilten Versuche ergeben sich nun folgende tägliche Quantitäten excernirter Stoffe:

	Feste Bestandtheile überhaupt.	Harnstoff.	Harnsäure	Milchs. und milchsaure Salze.	Extractivstoffe.
Bei gemischter Kost	67,82	32,498	1,183	3,725	10,489
Bei animal. Kost	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
Bei vegetabil. Kost	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
Bei stickstofffr. Kost	41,68	15,408	0,735	5,276	11,854

(Journ. für prakt. Chemie XXVII. S. 257—274.)

Ueber das Coumarin oder Stearopten der Tonkabohnen, von Delalande.

Das Coumarin ist bekanntlich schon von Boullay und Boutron-Charlard beschrieben; es findet sich sehr rein und ziemlich reichlich in den Tonkabohnen, nur in kleiner Menge in den Blüthen von *Melilotus officinalis*. — Aus den Tonkabohnen gewinnt man es sehr leicht durch Ausziehung der klein geschnittenen Bohnen mit kaltem Alkohol von 36°, Abdampfen des Auszugs zur Syrupsdicke und Erkaltenlassen. Die abgeschiedenen gelblichen Kryställchen werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das so dargestellte Coumarin bildet kleine, rein weisse, harte Krystalle (nach Provostaye gerade rectanguläre Prismen mit verschiedenen Combinationen), welche bei 15° C. schmelzen, bei 270° kochen und ohne merkliche Veränderung überdestilliren, sehr aromatisch riechen und brennend schmecken, in kaltem W. kaum, in heissem ziemlich gut, in Alkohol leicht löslich sind. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung schiessen sehr feine Nadeln an.

Das C. löst sich in verdünnten, selbst kochenden Säuren ohne Veränderung auf, wird von conc. Schwefels. verkohlt, von conc. Salzsäure gar nicht verändert, von conc. Salpeters. (N_2O_5, H_2O) in Nitrocoumarin, von gewöhnlicher Salpeters. in Pikrinsalpeters. verwandelt.

Ammoniak ist ohne alle Wirkung auf das C.; Kalilauge löst das C. in gelinder Wärme mit gelber Farbe und unter Verlust des Geruchs und Geschmacks auf, doch fällen Säuren das unveränderte C.; kochende und concentrirte Kalilauge wirkt dagegen unter Wasserstoffentwicklung oxydirend und es bildet sich Coumarinsäure; schmelzendes Aetzkali wirkt noch energischer, indem die gebildete Coumarinsäure alsbald wieder in Salicylsäure übergeführt wird. — Metallsalze (selbst Bleisalze) fällen das C. nicht.

Chlor und Brom geben mit dem C. weisse krystallisirte Verbindungen; alkoholische Jodlösung giebt einen krystallisirten, bronzegrünen, goldglänzenden Körper; Antimonchlorid veranlasst die Bildung gelber Krystalle, welche ausser der organischen Substanz noch Chlor und Antimon enthalten.

Das C. besteht aus:

C	73,9	74,0	74,1	73,7	18 =	1377,3	73,8
H	4,4	4,8	4,7	4,7	14 =	87,3	4,6
O					3 =	400,0	21,6
						1864,7	100,0

Coumarinsäure. Kocht man C. mit Kalilauge, so entwickelt sich, selbst bei vollständigem Luftausschlusse, Wasserstoffgas. Nach beendigter Reaction dampft man ab und sättigt das Alkali durch eine Säure. Die Coumarinsäure fällt dann in sehr glänzenden durchsichtigen Blättchen nieder (während sich Coumarin unter gleichen Umständen in seidenartigen Nadeln abscheidet). Die Säure schmeckt bitter,

riecht in der Hitze benzoëartig, löst sich in heissem W., krystallisirt aber beim Erkalten, zersetzt sich in der Hitze in ein flüchtiges (wie es scheint mit Alkalien verbindbares, Eisensalze wie salicylige Säure röthendes) Oel und ein zurückbleibendes Harz, röthet Lakmus merklich, sättigt die Basen vollkommen, und röthet Eisenoxydsalze. — Die krystallisirte Säure besteht aus:

C	66,2	66,4	18 =	1377,3	66,3
H	5,0	4,8	16 =	99,8	4,8
O			6 =	600,0	28,9
				2077,2	100,0

Dagegen enthielt das aus dem neutralen coumarins. Ammoniak gefällte gelbe Silbersalz:

C	40,3	18 =	1377,3	40,0
H	2,6	14 =	87,3	2,5
O		6 =	600,0	18,0
Ag	40,0	1 =	1351,6	39,5
			3416,3	100,0

Salicylsäure: Wirft man kleine Stückchen Coumarin auf schmelzendes Aetzkali, so entwickelt sich erst reines Wasserstoffgas, später ein aromatisch riechender, mit gefärbter Flamme brennender Dampf. Zuletzt entfärbt sich die Masse wieder ganz. Man löst sie dann in W. und zersetzt durch eine Säure. Man erhält reichliche Nadeln, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, 61,7—60,8 C, 4,5 H enthielt und ein Silbersalz mit 46,8 Silberoxyd, 34,5 C und 2,25 H gab, also unzweifelhaft Salicylsäure war. Salicylsäure = $C_{14} H_{12} O_6$ ist aber = Coumarins. minus $C_4 H_4$.

Nitrocoumarin. Wirft man kleine Stückchen Coumarin in kalte rauchende Salpeters., so lösen sie sich sogleich ohne alle Gasentwicklung auf, nur einige Erwärmung bezeugt die Statt findende Reaction. Setzt man dann viel Wasser zu, so fallen schneeweise Flocken nieder, welche aus kochendem Alkohol in feinen weissen Nädelchen krystallisiren, ohne deutliche Zersetzung flüchtig sind, in der Kälte von Kali mit orangerother Farbe gelöst, aber durch Säuren unverändert ausgefällt werden, in höherer Temperatur aber durch Kali eine gänzliche Zersetzung erfahren; es entwickelt sich nämlich Ammoniak, die Masse wird dunkelblau und wenn man sie dann in Wasser löst, so schlagen Säuren ein dem Kermes ähnliches rothes Pulver nieder. Das Nitrocoumarin bildet sich ganz einfach, indem 1 Atom Coumarin 1 At. Salpeters. aufnimmt und 1 At. Wasser abscheidet, es besteht nämlich aus:

C	56,5	56,70	18 =	1377,36	56,7
H	2,9	3,15	12 =	74,88	3,0
N		7,64	2 =	177,00	7,3
O			8 =	800,04	33,0
				2429,28	100,0

= $C_{18} H_{12} (N_2 O_4) O_4$.

Pikrinsalpetersäure. Durch gewöhnliche Salpetersäure wird das C. nur schwer angegriffen, man muss anhaltend erhitzen und wiederholt cohobiren. Nach beendigter Reaction giebt die abgedampfte und mit Wasser behandelte Flüssigkeit grünlichgelbe Krystalle, die sich in jeder Beziehung wie Pikrinsalpetersäure verhalten.

Antimonchlorid-Coumarin. Erhitzt man C. mit einer salzsauren Auflösung von Antimonchlorid, so entwickeln sich viele Gasblasen und nach dem Erkalten setzt sich eine gelbe, krystallinische Substanz ab, welche sich in der Hitze zersetzt, in Wasser sich anfangs auflöst, später aber zersetzt und ein weisses Pulver und feine Nädelchen, wie es scheint von Coumarin, absetzt. Die Analysen dieser Substanz führen noch zu keinem sichern Resultate; vielleicht ist sie eine Verbindung von Antimonchlorid mit Chlorcoumarin:

C	33,6	35,5	18 =	1377,3	34,4
H	2,8	2,5	14 =	87,3	2,2
O			4 =	400,0	10,1
Cl	34,0		6 =	1326,0	33,1
Sb	22,4		1 =	806,4	20,2
				3997,1	100,0

Der Verf. bringt die Relation zwischen Cinnamyl, Coumarin, Benzoyl und Salicyl folgendermaassen zur Anschauung:

Cinnamyl	$C_{18} H_{14} O_2$ =	Benzoyl	$C_{14} H_{10} O_2 + C_4 H_4$
Cinnamyls.	$C_{18} H_{14} O_3$ =	Benzoës.	$C_{14} H_{10} O_3 + C_4 H_4$
Coumarin	$C_{18} H_{14} O_4$ =	Salicyl	$C_{14} H_{10} O_4 + C_4 H_4$
Coumarins.	$C_{18} H_{14} O_5$ =	Salicyls.	$C_{14} H_{10} O_5 + C_4 H_4$

(Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. VI. 1842. *Aout. pag.* 343—352.*)*

Physiologisch-chemische Untersuchungen Dr. Lehmann's; vorläufige Notiz der Redaction.

Im Betreff der S. 51 dieses Blattes rücksichtlich Dr. Lehmann's gemachten Bemerkung können wir nicht umhin, mit Bewilligung unseres Freundes noch eine nähere Andeutung der Versuche desselben an diesem Orte zu geben. Schon seit längerer Zeit hat sich Lehmann mit Untersuchungen über die Function der Fette bei der thierischen Stoffmetamorphose beschäftigt. Er wurde hierauf insbesondere durch die auffallende Beobachtung geleitet, dass die Milchgährung durch Proteinverbindungen und Zucker allein nicht hergestellt werden könne, sondern dass hierbei immer die Concurrenz von Fett nothwendig sei, so dass also dem Fette keineswegs allein die passive Rolle eines Verbrennungsunterhalters, sondern ein sehr wichtiges Eingreifen in den Verdauungsprocess selbst zugeschrieben werden muss. Er hat sich selbst hierbei nachzuweisen bemüht, wie viel Atome Protein und Fett nothwendig sind, um eine bestimmte Anzahl von Zuckeratomen zu zersetzen. Die Fette werden bei diesem Processe in eigen-

thümliche Fettsäuren und die Proteinverbindungen in eine dem Keratin ähnliche Substanz, vielleicht in ein Proteinoxyd, umgewandelt.

Bei seinen Versuchen über Verdauung hat LEHMANN seine besondere Aufmerksamkeit auch auf das Fett gelenkt, und dessen Wichtigkeit bei diesem Processe durch vielfache Versuche erkannt. Die Wirksamkeit des Pepsins schreibt er grossentheils dem Fettgehalte zu.

Endlich hat LEHMANN auch sich vielfach mit der Untersuchung der chemischen Verwandlungen des Vogeleis bei der Bebrütung beschäftigt. und dabei vorzugsweise die Veränderungen berücksichtigt, welche die Dotterfette bei diesem Vorgange erleiden.

Es ist nach den bisherigen Untersuchungen über die Constitution des Blutes schon mehr als wahrscheinlich, dass die Fette in demselben, so wie in den einzelnen Bestandtheilen eine höchst wichtige Rolle spielen; es lässt sich erwarten, dass LEHMANN auch diesen Processen seine Untersuchungen zugelenkt hat. W.

Ueber Guano, von BERTELS und FRITZSCHE.

Wir haben im Centralbl. 1841. S. 270 VOELCKEL's Analyse einer gelben Guanosorte mitgetheilt und dort bereits erwähnt, *dass* es eine weisse, eine gelbe oder braune und eine rothe Sorte gebe. Die weisse werde am meisten geschätzt.

BERTELS hat eine rothe Sorte analysirt. Dieses Guanopulver (welches SPRENGEL von Liverpool aus erhalten hatte, wohin der Guano als Rückfracht aus Peru gekommen war) besitzt eine dunkelbraunrothe Farbe, einige darunter befindliche, noch nicht ganz zerfallene grössere Stücke zeigten inwendig noch eine weissgraue Farbe und ein blättriges Gefüge. Unter dem Pulver befanden sich weder Federn noch sonstige vegetabilische Reste, wie diese in grosser Menge in dem gelben Guanopulver vorkommen. Das Pulver hatte einen eigenthümlich stechenden, urinösen, aber doch bei weitem nicht so starken Geruch als der gelbe Guano. Auf nasses rothes Lakmuspapier gebracht, reagirte es stark ammoniakalisch, indem die Reaction grösstentheils an der Luft wieder verschwand. Das trockne Pulver gab eine Menge Ammoniakgas aus, welches sich sehr leicht nachweisen liess. Wenn 10 Gr. Guanopulver mit etwa 40—50 Gr. Wasser übergossen wurden, kühlte sich dieses Gemisch um 5° R. ab. Die Auflösung in kaltem Wasser reagirte stark ammoniakalisch, sie war fast wasserhell, dagegen die mit heissem schwach gelb gefärbt. — Die Analyse ergab, dass diese Sorte noch etwas ärmer an Ammoniaksalzen war als die VOELCKEL'sche Sorte; sie enthielt nämlich in 100 Theilen:

Salmiak	6,500
oxalsaures Ammoniak	13,351
harnsaures Ammoniak	3,244
phosphorsaures Ammoniak	6,450

wachs- und harzähnliche Materie	0,600
schwefelsaures Kali	4,227
schwefelsaures Natron	1,119
phosphorsaures Natron	5,291
phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	4,196
Kochsalz	0,100
phosphorsaure Kalkerde	9,940
oxalsaure Kalkerde	16,360
Alaunerde	0,104
in Salpetersäure unlöslichen eisenhaltigen Sand	5,800
Verlust (für Wasser, freies Ammoniak u. andere, nicht bestimmte organische Körper)	22,718
	100,000

Fritzsche fand mit Recht, nach dem, was über den Harnsäure- und Ammoniakgehalt des Vogelmists bekannt u. besonders vom Guano sehr gerühmt worden ist, die bisher analysirten Sorten nach den vorliegenden analytischen Resultaten zu geringhaltig. Eine durch Vermittlung des russischen Consuls zu Valparaiso nach Petersburg gekommene Sendung Guano erlaubte ihm, nähere Untersuchungen darüber anzustellen, und er fand allerdings die untersuchte Sorte reichhaltiger als die früher untersuchten.

Das erhaltene Guano (wahrscheinlich die sogenannte weisse Sorte, wie sich aus dem grossen Harnsäuregehalte ergiebt) bildet dem grössten Theile seiner Masse nach ein trockenes, gröbliches Pulver, welchem nur einzelne grössere compacte Stücke beigemengt sind; eine vergleichende Betrachtung zeigt sehr bald, dass die pulverförmige Masse nur durch Zerbröckelung der compacten Stücke entstanden ist.

Die compacten Guanostücke haben eine gelbbräunliche Farbe und sind aus einer Menge übereinander liegender Schichten zusammengesetzt, welche man auf dem frischen Bruche auf den ersten Blick erkennt. Selten nur sind diese Schichten horizontal, sondern mehrentheils auf das mannichfachste verdrückt und wellenförmig; ihre Mächtigkeit ist sehr gering, und ihre seitliche Erstreckung scheint bei den Stücken mit verdrückten Schichten nicht gross zu sein. Der Schichten sind zweierlei; die einen sind von der bräunlich-gelben Farbe des Guano, und bestehen ihrer Hauptmasse nach aus harnsaurem Ammoniak, die anderen haben eine schwarzgraue oder dunkelbraune Farbe, und bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Thon. Beide Arten von Schichten wechseln unregelmässig mit einander ab, und ihr Mengenverhältniss ist ein stets wechselndes. Die Thonschichten haben eine viel festere Beschaffenheit als die Schichten des harnsauren Ammoniaks, und lassen sich daher leichter zusammenhängend herauspräpariren. Im Allgemeinen haben diese Thonschichten eine geringe seitliche Ausdehnung, und man könnte wenigstens einen grossen Theil

derselben richtiger als in die Masse des harnsauren Ammoniaks eingelagerte Thonnieren bezeichnen. Bei der Veränderlichkeit ihres Durchmessers und Umfanges ist es schwierig, Maasse für sie anzugeben, es liegen aber eine Menge aus der zerbröckelten Masse herausgesuchte Thonmassen vor, welche ungefähr eine Linie Dicke und bei drei bis sechs Linien Breite acht bis zwölf Linien Länge besitzen, während andere ein bis drei Linien dicke, bis anderthalb Zoll lange, gerade, gewundene oder gekrümmte Cylinder bilden, und ausserdem alle möglichen zwischen diesen beiden Extremen liegende Formen vorkommen. In den noch unversehrten compacten Guanostücken sind die Thonlagen fast immer viel dünner, zwischen ein Viertel Linie Dicke ungefähr und der Dicke eines starken Papieres wechselnd, auch bei weitem bedeutendere Verdrückungen zeigend, als jene dickeren Schichten. Diese dünneren Schichten sind aber dadurch auch viel zerbrechlicher. Alle diese Thonschichten sind mit einer weisslichen Rinde bekleidet, welche beim frischen Bruche besonders stark von der dunklen Thonmasse absticht, und durch Wasser wenigstens nicht leicht abgespült wird; es besteht dieser Ueberzug aus harnsaurem Ammoniak, und er beweist auf eine evidente Weise, dass der vorliegende Guano in den Zustand, worin er sich gegenwärtig befindet, nur unter Mitwirkung von Wasser versetzt sein kann.

Die Schichten des harnsauren Ammoniaks haben einen *viel* geringeren Zusammenhang als die Thonschichten, und so deutlich erkennbar sie auch bei den unversehrten Guanostücken sind, so zerfallen sie doch beim Zerbröckeln derselben grösstentheils zu einem gröblichen Pulver, woraus der vorliegende Guano zum grossen Theile besteht. Dem Volumen nach bilden die Schichten des harnsauren Ammoniaks die Hauptmasse der zusammenhängenden Stücke, sie sind jedoch sehr porös und besitzen deshalb ein geringeres spec. Gew., als die Thonschichten; sie haben einen feinkörnigen Bruch und ein fast krystallinisches Ansehen, lassen jedoch unter dem Mikroskope keine Spur ausgebildeter Krystalle erkennen.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse eines menschlichen Darmsteines (oder Gallensteines?). Girardin hat einen durch den Anus einer alten Frau mit grosser Beschwerde — nach vorausgegangenen galligen Erbrechungen u. s. w. — entleerten Stein von maulbeerartigem Ansehen und fettigem Anfühlen, von innerlich strahligblättriger Structur und mit einer gelben und braunen concentrischen Kruste, untersucht und darin vorzüglich Cholesterin mit wenig Gallengrün, phosphors. Kalk u. einem organischsauren (wahrscheinlich cholsauren) Natronsalze gefunden. Also wahrscheinlich oder gewiss ursprünglich ein Gallenstein. (*Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 373–376.)

Quellsäure und Quellsatzsäure, vom Apotheker Crutti in Camburg. Unweit eines Braunkohlenlagers wurde, um das Lager zu vergrössern, ein daneben stehendes Holz ausgerodet. Man fand keine Braunkohle, sondern mehreres Harz, welches fest mit Erde verbunden war. Bei der chemischen Untersuchung verhielt sich dieses Harz nicht wie Retinit,

sondern wie ein Pflanzenharz; es war schmutzig grau, nicht glänzend, löste sich vollkommen in 80° Alkohol auf und im Platinlöffel geglüht, gab es keinen Bernsteingeruch zu erkennen. Die Erde wurde mit verdünnter Kalilauge in einem bedeckten Porzellangefässe gekocht, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt, mit Essigsäure übersättigt und mit essigsaurem Kupfer niedergeschlagen; man erhielt quellsatzsaures Kupfer; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit essigsaurem Kupfer gefällt, jetzt schlug sich quellsaures Kupfer nieder. — Der Niederschlag des quellsatzsauren Kupfers war viel grösser, als der des quellsauren. Dem Herrn Verf. genügen die gewöhnlichen Erklärungen über Bildung der Quellsatzsäure aus der Quellsäure nicht; er glaubt vielmehr, dass in Bodenschichten, welche 3—4 Fuss tief unter der Oberfläche sich befinden, die Humussäuren der humussauren Salze sich zu Oxals., Ameisens. u. s. w. oxydiren und dass die Bildung der Quellsatzs. eine Folge der Einwirkung dieser Säuren auf die Quellsäure sei. (Dabei ist aber allerdings, in Ermanglung experimenteller Beweise für die Ansicht, nicht einzusehen, warum der angenommene Oxydationsprocess nicht unmittelbar die Quellsäure in Quellsatzsäure verwandelt, was doch viel einfacher ist. D. Red.). (*Auf den Wunsch des Herrn Verf. mitgetheilt.*)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheit.

Hagen-Bucholz'sche Stiftung. Die durch das eben so unerwartete als bedauernswürdige Ableben des Medic. und Hofrathes Dr. Brandes, unsers hochgeehrten Herrn Collegen, erledigte Stelle im Vorstande der Hagen-Bucholtz'schen Stiftung, hat auf unsere Bitte der Herr Apotheker Dr. Bley zu übernehmen die Geneigtheit gehabt. Indem wir die um den Preis dieser Stiftung sich bewerbenden conditionirenden Pharmaceuten hiervon in Kenntniss setzen, weisen wir dieselben zugleich an: die darauf bezüglichen Abhandlungen und Präparate zunächst dem Herrn Dr. Bley zu Bernburg portofrei zuzusenden.

Berlin, den 30. Januar 1843.

Der Vorstand der Hagen-Bucholz'schen Stiftung.

Meissner. D. Mitscherlich. H. Staberoh.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Annonce.

Eine mit Real-Privilegium versehene, gefällig eingerichtete Apotheke, die einzige im Orte, mit hübschen Gebäulichkeiten und Garten, und in wohlhabender freundlicher Gegend in der Provinz Sachsen belegen, soll unter billigen Bedingungen baldigst verkauft werden. Anzahlung circa 4000 bis 6000 ℛ. Nähere Nachricht hierüber ertheilt

Eduard Gressler in ***Erfurt.***

So eben ist erschienen:

Polytechnisches Central-Blatt.

Herausgegeben

von

Dr. J. A. Hülsse und ***Dr. A. Weinlig.***

1843. 2tes Heft.

Neue Folge. I. Band. 2s Heft.

Mit einer lithogr. Tafel.

Der Jahrgang von **24** Heften **5** *Rth.*

Leipzig, Febr. 1843. ***Weidmann'*sche Buchhandlung.**

Bei **C. G. Lüderitz** in Berlin ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie von Dr. **C. F. Rammelsberg,** Privatdocent an der Universität zu Berlin. Zwei Abtheilungen. gr. 8. geh. 4 *Rth.*

Zur Empfehlung dieses für jeden Chemiker und Mineralogen gleich wichtigen Werkes führen wir nur an, was Berzelius in seinem letzten (22sten) Jahresbericht S. 188. darüber sagt:

„Die Mineralogie ist mit einer Arbeit bereichert worden, für diejenigen von ungewöhnlich hohen Werth, welche glauben, dass die Lehre von der chemischen Zusammensetzung der Mineralien zur Mineralogie gehöre; diese Arbeit ist das oben genannte Handwörterbuch etc. etc. Sie enthält die Mineralien in alphabetischer Ordnung und giebt alle davon bekannt gewordene Analysen an, begleitet von einer gründlichen Kritik über die dabei befolgte analytische Methode, häufig mit Umrechnung und erforderlicher Correction der dadurch abgeleiteten Resultate, und erfüllt die beiden Anforderungen, welche meist so schwierig zu vereinigen sind, nämlich Vollständigkeit und dennoch nicht ermüdende Weitläufigkeit. Die Einleitung enthält eine kurze aber klare und geordnete Darstellung der chemischen Constitution der Mineralien, und die Art, sie nach den Resultaten der Analyse zu beurtheilen."

„Selten ist eine Arbeit mehr ein Bedürfniss gewesen, und hat diesem so vollkommen entsprochen, wie die in Rede stehende. Dem verdienstvollen Verfasser ist man für dieses eben so nützliche als mühevolle Unternehmen den grössten Dank schuldig. Dieses Werk wird schwerlich in der Bibliothek eines wissenschaftlichen Mineralogen entbehrt werden können."

Pharmaceutisches Institut in Bonn.

Bei der immer steigenden Theilnahme wird es mir sehr angenehm sein, die noch bevorstehenden Anmeldungen zum Sommor **recht bald** zu erhalten, um für gute Arbeitsplätze sorgen zu können.

Bonn, im December 1842.

Dr. Clamor Marquart.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches

Central Blatt.

1. März 1843. № 9.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Classification der organischen Substanzen und die wahren Aequivalente ihrer Hauptbestandtheile, von Ch. Gerhardt. — Ueber Guano, von Bertels und Fritzsche (Schluss). — Versuche über die Ochsengalle, von Kemp. — Ueber das Blut der Harnsäugethiere, von H. Nasse. — Bemerkungen über die unterchlorige Säure, von Pelouze.

KL. MITTH. Atomgewicht des Urans, Cers und Lanthans. — Löslichkeit des Chlors in Wasser. — Reagens auf Natron. — Esdragonöl und Anisöl.

Ueber die Classification der organischen Substanzen und die wahren Aequivalente ihrer Hauptbestandtheile, von Ch. Gerhardt.

Im Folgenden geben wir einen so kurz als möglich gefassten Auszug aus den z. Th. ganz eigenthümlichen Entwicklungen des Verfassers.

In lebenden Wesen halten sich Lebenskraft und chemische Verwandtschaft gegenseitig im Gleichgewichte. Sie sind daher offenbar zwei entgegengesetzte Kräfte. Wenn dieser Zustand des Gleichgewichtes dauerhaft wäre, so würde der Tod unmöglich sein. Indessen wird dieses Gleichgewicht nicht immer plötzlich aufgehoben. Die Störung desselben wird oft durch gewisse zufällige Ursachen mehr oder weniger begünstigt, welche in dem Organismus einen anomalen Zustand, eine Krankheit, hervorrufen und den chemischen Verwandtschaften einen localen Sieg verschaffen. Aber ausser diesen zufälligen Ursachen der Desorganisation giebt es noch andere, welche dauernd und eben deswegen zur Lebensäusserung nothwendig sind. Das Gleichgewicht ist daher in dem Organismus niemals vollkommen. Indem es unaufhörlich unterbrochen und abwechselnd wieder hergestellt wird, erleidet es beständige Oscillationen, und sie sind es, welche das Leben charakterisiren. Die Aeusserung dieses Zustandes erfordert daher eine gewisse Differenz in der Intensität der beiden entgegengesetzten Kräfte, durch welche die Materie angeregt wird.

Eine der chemischen Ursachen, der man den grössten Antheil bei den von der Lebensökonomie erlittenen Störungen beilegen muss, ist ohne Zweifel die Atmosphäre von Sauerstoff, in der die Pflanzen und Thiere sich befinden. Dieser Sauerstoff strebt unaufhörlich, seine

Verwandtschaft zum Wasserstoffe und Kohlenstoffe der organischen Theile zu befriedigen. Daher die Kohlensäure und das Wasser, welche durch die Respiration ausgestossen werden; der Harnstoff und die Harnsäure, welche beide durch die Nieren abgeschieden werden; die Kohlensäure und das Wasser, die sich beide während des Keimens der Samen und des Reifens der Früchte entwickeln; die Kohlens. und das Wasser, welche die Blumen beim langsamen Verbrennen der in ihren Geweben befindlichen ätherischen Oele von sich geben, welche so die Quelle ihrer Wohlgerüche werden.

Die Lebenskraft und die chemische Verwandtschaft lassen daher beide die Materie Modificationen erleiden. Sie werden aber in entgegengesetzter Richtung bewirkt, und während die erstere sich der Producte der chemischen Verwandtschaft, des Wassers, der Kohlensäure und des Ammoniaks bemächtigt, um die Holzfaser bei den Pflanzen, das Blut und die Gehirnsubstanz bei den Thieren hervorzubringen, so zerstört die chemische Verwandtschaft selbst diese Schöpfungen. Denn sobald das Leben in ihnen erloschen ist, lösen sie sich alle in dieselben Grundstoffe auf, aus denen sie entstanden sind. Alle künstlich dargestellten organischen Stoffe haben daher eine minder complicirte Zusammensetzung, als die Substanzen, aus denen sie entstehen. In der That hat man niemals aus dem Harnstoffe die Harnsäure, aus dem Spiräaöle das Salicin, aus dem Alkohol den Zucker, aus dem Holzgeiste oder der brenzlichen Holzsäure die Holzfaser oder das Holz selbst erzeugt.

Die Lebenskraft belebt die Producte unserer Zerstörung wieder, sie setzt aus ihnen die in unseren Laboratorien verbrannten Substanzen wieder zusammen. Sie erzeugt die Hippursäure aus der Benzesäure wieder, welche unsere Agentien der Oxydation aus derselben Hippursäure erzeugen. Wir können wohl diese letztere vereinfachen, indem wir einen Theil ihrer Elemente verbrennen, aber die umgekehrte Operation ist uns niemals mit blossen chemischen Kräften gelungen. Sie ist nur durch Unterstützung der Lebenskraft möglich geworden.

Der Chemiker macht ganz das Gegentheil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operirt durch Analyse. Die Lebenskraft allein operirt durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergerissene Gebäude wieder auf.

Folgende allgemeine Regel lässt sich daher aufstellen. Will man eine organische Substanz künstlich erzeugen, so wähle man eine complexere Substanz und bringe sie mit den verschiedenen oxydirenden Agentien, dem Kalihydrat, der Salpetersäure, dem wässrigen Chlor und der Chromsäure zusammen.

Betrachtet man alle organischen Substanzen von diesem Gesichtspuncte aus, so bemerkt man, dass sie allmälige und fast unmerkliche Abstufungen darbieten, so dass sie eine unermessliche Scala bilden, deren äusserste Enden einerseits oben von der Gehirnsubstanz und den anderen complexesten Substanzen, und andererseits unten von der Koh-

lensäure, dem Wasser und dem Ammoniak eingenommen werden, denen selbst wieder Holzgeist, Ameisensäure und von ihnen herkommende Körper vorausgehen. Eine unermessliche Menge von Stufen nimmt den Zwischenraum zwischen den beiden äussersten Enden ein. Der Chemiker, welcher seine Operationen mit Substanzen vornimmt, die sich auf den oberen Stufen befinden, steigt die Scala herab, indem er diese Substanzen allmälig dadurch vereinfacht, dass er sie nach einander mehreren Verbrennungen unterwirft. Die Lebenskraft dagegen steigt die Scala hinauf, und sie bringt aus todten Producten, aus Producten der Zerstörung des Chemikers, wieder organisirte Wesen hervor.

In der Chemie lässt sich eine gute Classification weder auf die chemischen Charaktere der Körper, noch auf die physikalischen Eigenschaften gründen. Es bleibt daher nur noch übrig, die Classification der organischen Substanzen auf ihre Zersetzungsproducte zu basiren. Man reiht die Körper ohne Unterschied der chemischen Rolle, die sie spielen, das heisst, nach ihrem chemischen Zusammenhange (*parenté*), je nachdem sie durch Zersetzung auseinander entstehen. Wenn man sie auf diese Weise gruppirt, so erhält man Reihen, welche mit einander durch verschiedene Vereinigungspuncte verbunden sind. Einer und derselbe Körper, wenn er sehr complex ist, kann durch seine Zersetzungsproducte in mehrere Reihen zugleich eintreten. Wenn die Wissenschaft den höchsten Grad der Vollkommenheit erreicht hat, so werden die Körper der organischen Chemie unter einander ein unermessliches Netz bilden, welches aus einer einzigen Reihe besteht, die mit der Gehirnsubstanz anfängt und sich mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak endigt.

Es mögen hier unterdessen einige Sätze folgen, welche die Chemiker zu untersuchen haben.

Erster Satz: — Jede organische Substanz, welche unter dem Einflusse eines chemischen Agens zerfällt, entwickelt die Elemente $C_2 O_4$, die Elemente $H_4 O_2$, und $N_2 H_6$, oder ein Multiplum dieser Mengen. Diese Elemente scheiden sich entweder von der Substanz allein oder von der Substanz und dem zersetzenden Agens zusammen ab. $C_2 O_4$, $H_4 O_2$, $N_2 H_6$ stellen gleiche Volumina von Kohlensäure, Wasserdampf und Ammoniak dar.

Alle Chemiker nehmen an, dass $N_2 H_6$ = 4 Vol., 1 Aequivalent Ammoniak ausdrückt. Aber andererseits stellt $C_2 O_4$ = 4 Vol., bei ihnen 2 Aequivalente Kohlensäure, und $H_4 O_2$ = 4 Vol., auch 2 Aeq. Wasser dar.

Alles berechtigt aber im Gegentheile zu der Annahme, dass $C_2 O_4$ das wirkliche Aequivalent der Kohlensäure, wie $H_4 O_2$ das des Wassers ist. Dass die Kohlens. = $C_2 O_4$ ist, geht nach dem Verf. daraus hervor, dass bei der Bildung des Benzins, Cumins, Cinnamins, Anisols aus den entsprechenden Säuren, bei Entstehung von Sumpfgas aus Essigsäure, von Brenzweins., Brenzmecons., Itaconsäure, ferner bei Bildung des Anilins aus der Anthranilsäure, des Alkohols aus

Traubenzucker, des Orcins aus dem Lecanorin — kurz in allen zweifellosen Zersetzungsfällen mit Abscheidungen von Kohlens. stets $C_2 O_4$ — nie CO_2 oder $C_3 O_6$ abgeschieden werde. Der Kohlensäureäther muss, damit seine Formel, wie die der anderen Aetherarten 4 Vol. Dampf entspreche $= C_2 O_4 + C_4 H_{20} O_2$ sein. Auch die Formel des Oxaläthers ist zu verdoppeln und die Oxalsäure ist $= C_4 H_4 O_6$, wie denn in der That alles dafür spricht, dass sie complexer ist als die Ameisensäure. Destillirt man mit Sand gemengte Oxalsäure aus einer gläsernen Retorte, so zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure, wobei das Kohlenoxyd von Zersetzung der Ameisensäure herzurühren scheint. Durch conc. Schwefels. zerfällt Oxals. in 4 Vol. Kohlens., 4 Vol. Kohlenoxyd und 4 Vol. Wasser. Dass das Aequivalent des Wassers $= H_4 O_2$ sei, geht nach dem Verf. ebenfalls aus allen wohlbestätigten Fällen der Wasserabscheidung und Aufnahme bei Bildung und Zersetzung organische Körper hervor; scheinbare Ausnahmen verschwinden durch Verdopplung der Formeln. Der Aether ist $= C_8 H_{20} O_2 = 4$ Vol. Dampf und bildet sich durch Abscheidung von $H_4 O_2$ aus 2 Aequivalenten Alkohol; das ölbildende Gas entsteht durch Abscheidung von $H_4 O_2$ aus einem Aequiv. Alkohol. Die Formel der Camphorsäure ist ebenfalls zu verdoppeln. — Ist nun das Aequiv. der Kohlens. $= C_2 O_4$, das des Wassers $= H_4 O_2 = 4$ Vol. Dampf, so folgt daraus weiter, dass das Aequiv. des Kohlenstoffs $= C_2 = 150$, dass des Wasserstoffs $= H_2 = 12{,}5$, aber auch zugleich das des Sauerstoffs $= O_2 = 200$ ist (wodurch allerdings alles in denselben Zustand kommt, wie nach Berzelius, nur mit doppelt so grossen Zahlen). Demgemäss würden sich auch die Aequivalente vieler Metalle, der Salzbilder u. s. w. gestalten müssen. Alle alten Formeln, selbst der anorganischen Chemie werden dadurch für falsch erklärt (da alle sauerstoffhaltigen Körper verdoppelt werden müssen), die bisherigen Theorien der Salze und Säuren sind falsch, denn H_2O ist kein Wasser mehr, es sind ferner alle Formeln *a priori* unrichtig, wo C nicht durch 2 (oder bei C = 37,5 durch 4), H nicht durch 4, O nicht durch 2 theilbar ist; nur bei stickstoffigen Körpern kann H in durch 4 nicht theilbarer Menge vorkommen, da das Ammoniak auch H_6 enthält.

Zweiter Satz: Ist eine organische Substanz so zusammengesetzt, dass sie nicht nach dem obigen Gesetze zerfallen kann, so vereinigen sich bei Zersetzungen mehrere Aequivalente, um $C_2 O_4$, $H_4 O_2$, $N_2 H_6$ abscheiden zu können, und die zurückbleibenden Elemente bleiben in Verbindung. [Dieser Satz bietet offenbar ein Mittel dar, alle möglichen Erscheinungen, die nicht zu dem ersten Satze passen wollen, *nolens volens* zu erklären].

Dritter Satz: Wird eine organische Substanz durch eine andere organische Substanz zersetzt, so dass ein Theil der letztern in Verbindung bleibt, so wird ebenfalls $H_4 O_2$, $C_2 O_4$, $N_2 H_6$ u. s. w. abgeschieden und die Reste bleiben in Verbindung. Auf diese Weise entstehen die

acides conjugués, die copulirten Verbindungen, die zusammengesetzten Aetherarten aus dem Alkohol u. s. w.

Eine Reihe von Abhandlungen, welche folgen werden, sollen nun weitere Beweise für diese Ansichten liefern. *(Journ. f. pr. Chem. XXVII. p. 439—464*.)*

Ueber Guano, von Bertels und Fritzsche (Schluss).

Durch Schlemmen lässt sich aus dem zerbröckelten Guano, ohne dass die Thonschichten dabei im Geringsten angegriffen werden, ein Theil des harnsauren Ammoniaks als feines Pulver absondern, bei der chemischen Untersuchung dieses abgeschlemmten Pulvers erkennt man aber, dass dasselbe noch feinzertheilten Thon mechanisch eingeschlossen enthält, welcher sich durch Waschen nicht davon mechanisch trennen lässt, sondern erst beim Auflösen in Alkalien ungelöst zurückbleibt. In beiden Arten der beschriebenen Schichten, und zwar zuweilen auch in die Thonschichten fest eingeknetet, finden sich kleine Federn, und grössere liegen auch in der zerbröckelten Masse zerstreut. Es finden sich darin ferner kleine runde Körner, von der Grösse der Hirsekörner ungefähr oder nur wenig grösser oder kleiner, welche sich bei der mikroskopischen Untersuchung und Vergleichung unzweifelhaft als Krystalllinsen kleiner Thiere, wahrscheinlich Fische, zu erkennen geben, und als noch viel seltenere Gemengtheile kommen einzelne Rückenwirbel kleiner Fische, höchst selten nur kleine Knochenstückchen und Bruchstücke grösserer Fischknochen vor. Trotz alles mühsamen Suchens in der grossen Menge von einigen Centnern

---

* Wir können in Herrn Gerhardt's Ansichten unmöglich das versprochene Heil erblicken; während sie, scheinbar alles verändernd, durch den Kunstgriff der Verdoppelung von O, S u. s. w. genau genommen alles beim Alten lassen, d. h. keineswegs Aequivalente, sondern nur Atomgewichte von doppelter Grösse aufnehmen, bringen sie durch die Verdoppelungen, welche sie alle erheischen und durch das ganz willkührliche Gesetz über die Richtigkeit der Formeln vieles wieder in Verwirrung — um darauf das Verdienst der Entwirrung gründen zu können. Die wirklichen Eigenthümlichkeiten der Gerhardt'schen Ansichten, namentlich seine wirklich geniale Ansicht von den copulirten Verbindungen u. s. w., ferner das Wahre an der Theorie der Typen u. s. w. können alle bestehen, ohne jene in der That nur scheinbaren Aenderungen der Aequivalente. Wird alles nach G's. Ansicht gehörig in Ordnung gebracht sein, so werden wir in der ganzen Chemie lauter durch zwei theilbare Formeln haben, und wenn wir sie dann theilen, ist alles wieder beim Alten, ohne dass irgend eine Erklärung unanwendbar geworden wäre. Es gilt nur, richtigen Gebrauch vom zweiten Satze zu machen. Gut ist es gewiss nicht, wenn man gleich damit anfängt, alles umstürzen zu wollen, aber klug ist es freilich, den Umsturz nur scheinbar zu machen.

Die Red.

Guano hat F. keine Fischgräten oder Fischschuppen darin auffinden können, dagegen fanden sich noch einige pflanzliche Reste vor, namentlich zerstörte Pflanzenstengel, hin und wieder auch einzelne Samen, und eben so Bruchstücke von Thonschiefer und Quarz mit meist scharfen Ecken und Kanten.

Der so beschaffene Guano besitzt einen starken urinösen Geruch und einen schwach salzigen Geschmack.

Die zerbröckelte Masse des Guano enthält gegen 7 pCt. Feuchtigkeit, und verliert gegen 20 pCt. lösliche Bestandtheile, wenn man sie mit dem 50fachen ihres Gewichtes Wasser auslaugt. Man erhält dabei eine weingelbe, sauer reagirende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak versetzt einen krystallinischen Niederschlag, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, fallen lässt, durch Aetzkali einen deutlichen Ammoniakgeruch erkennen lässt, und neben einer gelbbraunen organischen, in die Kategorie des problematischen Extractivstoffs gehörenden Substanz noch schwefelsaure Salze, etwas Chlornatrium und Salmiak, so wie auch phosphorsauren Kalk und harnsaures Ammoniak aufgelöst enthält. Oxalsäure und Harnstoff konnte F. darin nicht auffinden. Alkohol, namentlich kochender, zieht sowohl aus dem Guano selbst, als auch aus dem eingedickten wässrigen Auszuge desselben einen braunen fettartigen Körper aus.

Sechzehn Unzen der möglichst gleichförmig gemischten zerbröckelten Hauptmasse des Guano im nichtgetrockneten Zustande gaben in Aetzkali gelöst, und daraus durch Salzsäure gefällt, 7 Unz. 2 Drachmen krystallisirtes, hellbräunlich gelb gefärbtes Harnsäurehydrat, oder 5 Unzen 7 Drachmen = 37 pCt. wasserfreie Harnsäure. In zwei anderen Versuchen erhielt F. nahe dasselbe Resultat.

Es wurde ferner eines der unversehrten Stücke mit sparsamen Thonlagen, 200 Gran an Gewicht, eben so behandelt, und daraus 140 Gran krystallisirtes Harnsäurehydrat oder 118 Gran = 59 pCt. wasserfreie Harnsäure erhalten. Das abgeschlemmte Pulver endlich gab von 130 Gr. 100 Gr. Harnsäurehydrat oder 82 Gr. = 63 pCt. wasserfreie Harnsäure.

Der Rückstand von allen diesen Versuchen bestand grösstentheils aus Thon, welcher sich, wahrscheinlich seines Gehaltes an phosphorsauren Erdsalzen und organischer Materie wegen, ziemlich leicht absetzte. Die geklärte Flüssigkeit, welche das 50 bis 60fache vom Gewichte des Guano betrug, liess beim Vermischen mit Säure zuerst die Harnsäure als voluminösen flockigen Niederschlag fallen, dieser zog sich jedoch bald an einzelnen Stellen zu Krystallen zusammen, und nach einigen Stunden schon war er gänzlich in körnige Krystalle verwandelt.

Wenn schon im Ganzen das sehr geringe Vorkommen organischer Reste und die dem harnsauren Ammoniak eingelagerten Thonmassen schliessen lassen, dass der vorliegende Guano an seinem jetzigen Fundorte nicht in dem Zustande, wie er sich findet, von Seevögeln als Excremente niedergelegt sei, wenn ferner der bedeutende nur erst beim Auflösen erkennbare, Thongehalt des abschlemmbaren pulverför-

nigen harnsauren Ammoniaks darauf hinweist, dass dieses Pulver nicht in diesem Zustande in den Harnwerkzeugen der Vögel gebildet sei, sondern vielmehr einen Aufenthalt desselben in mit aufgeschwemmtem Thone reichlich versehenem Wasser beurkundet, so spricht auch noch der den Thonschichten fest anhaftende Ueberzug aus harnsaurem Ammoniak deutlich dafür, dass Wasser bei der Entstehung dieses Guanolagers mitgewirkt haben müsse.

Nehmen wir ein thoniges Gestade an, welches die Fluth überschwemmt, die Ebbe dagegen trocken lässt, hinter demselben aber ein Wasserbecken, bis zu dem die Fluth sich erstreckt, und Schaaren von Seevögeln, welche diese Küste zur Zeit der Ebbe besuchen, und alle Bedingungen sind gegeben. Durch die von der Fluth zurückgelassenen Fische und anderen Seethiere werden die Seevögel angelockt, sie nehmen ihre Nahrung ein und entledigen sich ihres Ueberflusses, wobei sie zugleich den thonigen Boden auflockern. Während diess geschieht, brennt die tropische Sonne auf den Thonboden, und indem sie ihn auf seiner Oberfläche trocknet, zerreisst er mannichfach und blättert sich ab; nun kommt die Fluth wieder und führt diese losen Thonblätter nebst den ihnen aufliegenden Excrementen mit sich fort. Auf dem Wege zum Bassin findet der Abschlemmungsprocess der Excremente Statt, und während die leichteren organischen Reste derselben nicht Zeit haben, zu Boden zu sinken, und dem abfliessenden Wasser wieder folgen, haben sich das schwerere harnsaure Ammoniak und die Thonschichten bereits zu Boden gesetzt. Bei einiger Tiefe wird das Bassin im Grunde durch die Fluth nicht, oder nur selten aufgerührt werden, und dort kann sich also zwischen dem lose aufeinandergehäuften Gemenge eine Auflösung des harnsauren Ammoniaks bilden, welche später beim Trocknen die Thonstücke mit ihrer weissen Rinde überzieht, und eben so das pulverförmige harnsaure Ammoniak sowohl unter sich als auch mit dem ihm bis dahin wahrscheinlich nur lose aufliegenden feinvertheilten Thone fester vereinigt. Der Gehalt des Guano an löslichen Bestandtheilen steht damit nicht im Widerspruche, denn wenn der Harn der Seevögel überhaupt nur, ähnlich wie bei den Schlangen, in concreter Form ausgesondert wird, also concretes harnsaures Ammoniak enthält, so wird das Seewasser auf einem kurzen Wege nicht im Stande sein, demselben viel von seinen löslichen Bestandtheilen zu entziehen, und sein baldiges Niedersinken in dem Bassin verhindert die nachherige Auslaugung. *(Bertels im Journ. für prakt. Chem. XXVIII. pag. 5—16. Fritzsche im Bull. de la Cl. phys. math. de l'acad. de Péterb. I. No. 6.)*

Versuche über die Ochsengalle, von Kemp.

Aus folgenden, in Liebig's Laboratorium angestellten, Versuchen schliesst der Verf., dass die Hauptmasse der Galle in der That eine

Natronverbindung sei, wie schon Demarçay angab, dass aber der mit dem Natron verbundene Körper weder die Choleinsäure Demarçay's sei, da er durch Essigsäure aus der Natronverbindung nicht gefällt werde, noch das Bilin von Berzelius, da die Natronverbindung nicht durch Kohlensäure zerlegt wird. Man kann aus der alkoholischen Lösung sowohl eingedickter, als ganz frischer und von Schleim befreiter Ochsengalle durch kohlensaures Gas keine Spur von kohlensaurem Natron fällen. Da bei trockner Destillation der Galle sich kein Acrolein entwickelt, kann auch der süssliche Geschmack nicht von Glycerin herrühren, wie Berzelius annimmt. — Die angestellten Versuche sind folgende:

1. Eingedickte Ochsengalle wurde durch Alkohol von 0,850 von Schleim befreit, die filtrirte klare Lösung im Vacuo über Schwefels. abgedampft, der Rückstand pulverisirt und mit ganz reinem (von Alkohol und W. freiem) Aether behandelt, bis dieser nichts mehr aufnahm. Der ungelöste Rückstand wurde mit Alkohol von 0,84 behandelt, die klare Lösung im Vacuo verdunstet. Der Rückstand gab bei der Analyse 58,46 C. und 8,3 H. — Die Behandlung mit Aether hatte den Zweck, die Fette und fettsauren Salze zu entfernen, indessen ist zu vollständiger Erreichung dieses Zwecks sehr viel Aether nöthig und also wohl die analysirte Substanz noch nicht frei von diesen Beimengungen.

2. Die eingedickte Galle wurde wie oben von Schleim befreit, die klare Lösung mit Barytwasser in leichtem Ueberschuss gefällt, die filtrirte Lösung durch Kohlens. von Barytüberschuss befreit, das Filtrat mit $^1/_3$ seines Volumens reinem Aether geschüttelt und dann mit destill. Wasser bis zum Milchigwerden versetzt. Beim Stehen trennte sich dann die Flüssigkeit in eine obere Schicht, welche die Fette und fettsauren Salze in ätherischer Lösung enthielt und in eine untere, alkoholisch-wässrige. Letztere wurde abgesondert, abgeraucht, bei 110° im Oelbade getrocknet und nochmals durch Aether erschöpft. Der Rückstand hatte ganz die Eigenschaften eines Gallenextracts, wie der Rückstand im ersten Versuche; beide Extracte wurden aus ihrer wässrigen Lösung durch Essigs. nicht gefällt. Diesmal gab die Analyse 58,46 C, 8,81 H. Die unorganische Substanz, welche bei Verbrennung beider Extracte zurückblieb, bestand nur in kohlens. Natron mit wenig Chlornatrium.

3. Die klare Lösung der von Schleim befreiten Galle wurde wie oben mit Barytwasser gefällt, das Filtrat aber mit fünffach verdünnter Schwefelsäure in leichtem Ueberschusse versetzt, wodurch nicht allein der Baryt, sondern auch die vorhandenen Alkalien — da man es mit einer alkoholischen Lösung zu thun hatte — als schwefelsaure Salze gefällt wurden. Das Filtrat wurde wie im vorigen Falle durch Aether von Fetten befreit. Darauf behandelte man die Lösung mit kohlens. Natron in leichtem Ueberschusse, wodurch nicht allein die überschüssige Schwefels. ausgefällt, sondern auch jede etwa vorher durch die Schwefels. frei gemachte und an Verwandtschaft der Kohlensäure überlegene Säure wieder an Natron gebunden werden musste.

In der That erhielt man durch Filtriren, Abrauchen und Trocknen im Oelbade wieder einen Rückstand von ganz denselben Eigenschaften wie früher, der bei der Analyse 58,8 C und 8,51 H lieferte.

4. Die nach obigen Versuchen auf verschiedene Weise ganz übereinstimmend erhaltene Substanz der Galle in Verbindung mit Natron kann aus den schon oben angeführten Gründen weder das Bilin von Berzelius noch die Choleinsäure von Demarçay sein. Der Verf. nennt sie vorläufig Gallensäure *(bilic acid)*. Der mehrfache untersuchte Rückstand enthält 11,7 p. c. Asche (bei 110° getrocknet), wovon 11,16 kohlens. Natron, das übrige Chlornatrium; daraus ergiebt sich das Atomgewicht der Gallensäure zu 5586. Ein zweiter Versuch mit dem nochmals durch Aether gereinigten und in Alkohol von 0,809 wieder aufgelösten Körper gab 11,5 p. c. Rückstand, wovon 11,13 kohlens. Natron; Atomgewicht 5644. Die Asche entwikkelte bei Behandlung mit Essigsäure eine Spur von Schwefelwasserstoff. Zwei neue Elementaranalysen — wobei in der einen der Stickstoff nach Varrentrapp und Will, in der andern nach Gay-Lussac bestimmt wurden, gaben nach Abzug der Basis für die Zusammensetzung der Gallensäure folgende Resultate:

C	64,60	64,85
H	9,61	9,40
N	3,70	3,47

Weitere Untersuchungen des Verfassers über diesen Gegenstand werden versprochen. *(Lond. medic. Gazette* 1842. *Decemb. pag.* 393—397.*)*

Ueber das Blut der Haussäugethiere, von H. Nasse.

1. Im gesunden Zustande.

Der Verf. stellt die Resultate seiner Analysen in 3 Uebersichten zusammen. Die erste betrifft das Blut im Ganzen, die zweite die in Wasser löslichen Salze und die dritte die unlösliche, beim Verbrennen der festen Bestandtheile zurückbleibende Asche. Zu den Salzen in der ersten Tabelle sind auch diejenigen gerechnet, welche mit den organischen Substanzen so innig verbunden sind, dass sie nur durch die Calcination von diesen gewonnen werden können.

I. Zusammensetzung von 1000 *Th. Blut.*

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Wasser	798,402	790,50	810,02	804,75	799,590	826,710
Blutkörperchen	116,529	123,85	113,392	117,13	121,865	102,503
Eiweiss	74,194	65,19	64,46	67,58	66,901	56,414
Faserstoff	2,233	1,93	2,418	2,41	3,620	5,757
Fett*	1,970	2,25	2,7	1,31	2,045	1,615
lösliche Salze	6,672	6,28	7,01	6,82	5,979	7,001

* Excl. des am Faserstoffe haftenden.

	Ziege.	Schaf.	Kaninchen.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Wasser	839,44	827,765	817,30	768,945	814,884	793,42
Blutkörper	85,998	92,425	170,72	145,532	121,450	144,57
Eiweiss	62,705	68,769		72,875	50,776	48,52
Faserstoff	3,902	2,970	3,80	3,950	3,460	4,67
Fett	0,91	1,161	1,90	1,950	2,560	2,03
lösliche Salze	7,045	6,910	6,28	6,748	6,870	6,79

II. Die löslichen Salze des Blutes (auf 1000 *Th. desselben).*

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Phosphors. Alkali	0,8234	0,730	0,607	0,844	0,468	0,957
schwefels. Natron	0,2020	0,197	0,210	0,213	0,181	0,269
kohlensaures Alkali	0,9566	0,789	0,919	1,104	1,071	1,263
Chlornatrium	4,6900	4,490	5,274	4,659	4,321	4,864
	6,6720	6,206	7,010	6,820	6,041	7,353

	Ziege.	Schaf.	Kaninchen.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Phosphors. Alkali	0,402	0,395	0,637	1,362	1,135	0,945
schwefels. Natron	0,265	0,348	0,202	0,189	0,090	0,100
kohlens. Alkali	1,202	1,498	0,970	1,198	0,824	0,350
Chlornatrium	5,176	4,895	4,092	4,281	4,246	5,392
	7,045	7,136	5,901	7,030	6,295	6,787

Die Gesammtmenge dieser Salze stimmt mit der in der ersten Uebersicht gegebenen deshalb nicht ganz überein, weil nicht alle Analysen zur Bestimmung der Salze benutzt sind. Bei den Salzen wurden nur die Säuren bis jetzt genau bestimmt und vorläufig die Säuren als an Natron gebunden berechnet. Das im Blute vorhandene milchsaure Alkali, so wie das mit einem sauren Fette verbundene, sind bei der Verbrennung in kohlensaures umgewandelt und als solches berechnet worden.

III. Die in Wasser unlöslichen anorganischen Bestandtheile (auf 1000 *Th. Blut).*

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Eisenoxyd	0,834	0,714	0,516	0,786	0,731	0,631
Kalk	0,183	0,117	0,136	0,107	0,098	0,130
Phosphorsäure	0,201	0,208	0,263	0,123	0,123	0,109
Schwefelsäure	0,052	0,013	0,022	0,026	0,018	0,018
	1,270	1,052	0,937	1,042	0,970	0,888

	Ziege.	Schaf.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Eisenoxyd	0,641	0,589	0,782	0,812	0,743
Kalk	0,110	0,107	0,085	0,120	0,134
Phosphorsäure	0,129	0,113	0,206	0,119	0,935
Schwefelsäure	0,023	0,044	0,041	0,039	0,010
	0,903	0,853	1,114	1,090	1,822

Ausserdem finden sich noch in der Asche Magnesia und Kieselsäure.

2. Das Blut der Schafe in der chronischen Fäule.

a) Ein zweijähriges, sehr mageres Schaf. Es gab im Ganzen nicht mehr als 2000 Gr. Blut, das eher einem gerötheten Serum ähnlich war als dem vollständigen Blute. Die Leber enthielt Egel, die Bauchhöhle Wasser.

b) Das zweite war im dritten Monat trächtig, mager, aber doch noch so kräftig, dass es eine Stunde laufen konnte. Die kleine Leber enthielt nur sehr wenige Egel, zeigte aber die Merkmale früherer Egelkrankheit.

c) Das dritte hatte vor 10 Wochen geworfen und litt an der Wassersucht, ohne beträchtliche Veränderung der Eingeweide.

Die Analyse des Blutes dieser 3 Thiere ergab:

	a)	*b)*	*c)*	Mittel.
Wasser	952,00	932,30	916,00	933,43
Blutkörperchen	10,20	23,40	31,25	21,62
Eiweiss	27,52	32,02	39,45	33,00
Faserstoff	2,75	3,84	5,90	4,16
Fett	0,23	0,25	0,30	0,26
lösliche Salze	7,30	8,19	7,10	7,53
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Es ist also in dieser Krankheit das Eiweiss, noch mehr aber der *Cruor* vermindert. Der Faserstoff hat dagegen zugenommen, selbst im Verhältnisse zum Wasser. Im höchsten Grade der Krankheit findet indessen keine Erhöhung Statt. Die Verminderung des Fettes ist ganz constant.

Was die einzelnen Salze anlangt, so erhielt man folgende:

	a)	*b)*	*c)*	Mittel.
Phosphors. Alkali	0,680	0,394	0,289	0,455
schwefels. Natron	0,320	0,158	0,242	0,239
kohlensaures Alkali	1,230	1,693	1,840	1,587
Chlornatrium	5,070	5,955	4,736	5,254
	7,300	8,200	7,107	7,535

Von dem in Wasser unlöslichen Reste der Asche wurde nur eine einzige Analyse gemacht, indem die Rückstände von allen 3 Portionen Blut dazu verwandt wurden. Zu bemerken ist aber dabei, dass das Blut *c* an Menge so viel als das von *a* und *b* zusammen betrug.

Eisenoxyd	0,325
Kalk	0,103
Phosphorsäure	0,079
Schwefelsäure	0,020
	0,527

3. Das Blut der Pferde im chronischen Rotze.

Zwei Pferde, welche an dieser Krankheit litten, benutzte N. zu den Versuchen; das erstere (*A*), ein Wallach, hatte schon seit mehreren Monaten die Zeichen des Rotzes an sich getragen, das zweite, eine Stute (*B*), früher allerdings schon sehr kurzathmig und zum Husten geneigt, war erst vor 10 Tagen unter den Symptomen eines entzündlichen Fiebers von der Nasenblennorrhöe befallen worden. Nach dem ersten Aderlasse wurden beide Pferde mit Chlorkalk (täglich zu 1½ Unze) behandelt und erhielten nahrhaftes Futter. Am elften Tage nach dem ersten Aderlasse wurde ein zweiter kleiner gemacht. *A* zeigte jetzt besseres Aussehen der Nasenschleimhaut, weniger Hautgeschwüre, aber mehr Husten und Abmagerung; *B* befand sich, bis auf Zunahme der Magerkeit, in jeder Hinsicht besser als früher. Acht Tage später hatte die Kurzathmigkeit bei *A* noch mehr zugenommen und es zeigten sich ödemalöse Anschwellungen, weshalb es nach einer dritten Blutentziehung getödtet wurde.

	A.			*B.*	
	1.	2.	3.	1.	2.
Wasser	833,00	860,00	842,00	859,00	816,00
Blutkörperchen	65,50	43,30	68,20	44,20	88,50
Eiweiss und Fett	86,58	83,68	76,70	82,72	81,65
Faserstoff	8,90	7,50	6,60	8,70	7,90
lösliche Salze	6,02	5,52	6,50	5,38	5,95
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Es unterliegt demnach gar keinem Zweifel, dass in dem chronischen Rotze der Pferde das Blut von seiner normalen Mischung wesentlich abweicht. Es ist wässriger, ärmer an Blutkörperchen und löslichen Salzen, und reicher an Faserstoff und an Eiweiss (der Fettgehalt des Blutes war unbeträchtlich).

Die löslichen Salze wurden in allen 5 Analysen untersucht:

	A.			*B.*	
	1.	2.	3.	1.	2.
Phosphors. Alkali	0,500	0,842	0,580	0,453	0,383
schwefelsaures Natron	0,130	0,124	0,122	0,160	0,181
kohlensaures Alkali	0,490	0,730	0,698	0,472	0,666
Chloralkali	4,900	3,824	5,100	4,292	4,718
	6,020	5,520	6,500	5,377	5,948

Zu Untersuchung des in Wasser unlöslichen Rückstandes der organischen Bestandtheile wurde das Blut der beiden ersten Aderlasse (*A* 1 und *B* 1) benutzt:

Eisenoxyd	0,489
Kalk	0,141
Phosphorsäure	0,157
Schwefelsäure	0,093
	0,880

Während also der Kalk mit den beiden Säuren etwas zugenommen hat, ist ein der Abnahme der Blutkörperchen entsprechender Verlust an Eisen zu bemerken. (*Journ. f. pr. Chem. XXVIII. p.* 146—154.)

Bemerkungen über die unterchlorige Säure, von Pelouze.

Der Verf. hat gefunden, dass bei Darstellung der unterchlorigen Säure durch Einwirkungen von Chlor auf Quecksilberoxyd sehr viel auf den Zustand des letztern und auf die Schnelligkeit des Chlorstroms ankommt. — Wirft man auf nassem Wege dargestelltes, völlig ausgewaschenes und lufttrocknes Quecksilberoxyd in einen mit trocknem Chlorgas erfüllten Ballon, so erscheinen unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung eine Menge von Quecksilberchloridkrystallen und die Farbe des Gases wird sehr blass orange. Oeffnet man den Ballon unter Wasser, so füllt er sich bis auf einen kleinen Rückstand von Sauerstoffgas, der übrigens nach der Menge des angewendeten Chlors, der Temperatur und dem Zertheilungsgrade des Quecksilberoxyds variirt. Erkältet man während des Processes den Ballon stark, so fällt die Lichterscheinung weg, die Temp. erhöht sich nur wenig und fast aller Chlor wird zu unterchloriger Säure. — Leitet man einen raschen Strom Chlorgas durch eine mit Quecksilberoxyd gefüllte Röhre, so findet alles wie im ersten Falle Statt und nur bei angemessener Erkältung des Rohrs oder sehr langsamer Chlorentwicklung erhält man viel unterchlorige Säure. — Wenn man bei 400° calcinirtes Quecksilberoxyd anwendet, ist die Wirkung weniger stürmisch und auch eine grosse Chlorquantität wird ohne künstliche Erkältung vollständig zu unterchloriger Säure. Nur wenn man in Röhren operirt, darf auch hier der Chlorstrom nicht zu rasch sein*. — Die Regeln für die Ausführung der Gay-Lussac'schen Methode zu Darstellung der unterchlorigen Säure ergeben sich hiernach von selbst. Diese Methode hat jedoch, wenn man das Gas benutzen will, den weitern Nachtheil, dass beim Oeffnen des Ballons sich das Gas sogleich mit atmosphärischer Luft mischt, indem die unterchlorige S. nur die Hälfte des Chlorvolums einnimmt. Ausserdem hat man auch das Gas hier in Berührung mit Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid oder Quecksilberoxychlorid. Alle diese Uebelstände werden vermieden, wenn man Chlorgas erst durch eine Waschflasche, dann durch eine Chlorcalciumröhre, hierauf durch ein Rohr mit calcinirtem Queck-

---

* Diese verschiedene Wirkung des Quecksilberoxyds erklärt sich der Verf. durch Annahme eines amorphen und eines krystallinischen Quecksilberoxyds, wovon nur das erstere leicht unterchlorige S. gebe. Krystallin. bas. schwefels. Quecksilberoxyd giebt mit Chlor auch kaum Spuren von unterchloriger Säure.

silberoxyd streichen lässt, und letzteres Rohr mit einem engen Röhrchen verbindet, das bis auf den Boden der mit dem Gase zu füllenden Flasche reicht. Das unterchlorigsaure Gas treibt die Luft ohne sich zu vermischen aus der Flasche.

Das unterchlorigsaure Gas wird bei — 20° unter gewöhnlichem Luftdrucke flüssig. Die erhaltene Flüssigkeit ist blutroth, riecht durchdringend chlor- und jodähnlich, die Augen und Luftwege heftig reizend, kocht bei — 19° und verwandelt sich in röthlichgelbe Dämpfe (auch das reinste unterchlorigsaure Gas ist nicht farblos); es ist schwerer als Wasser und löst sich nur langsam darin auf — mit orangegelber Farbe. Arsenik, Phosphor und Kalium brennen in flüssiger und gasf. unterchloriger S. mit Flamme, eben so feines Antimonpulver; über grob gekörntem Antimon kann man bei + 20 die unterchlorige Säure ohne Veränderung destilliren. Die flüssige Säure detonirt durch Erschütterung (z. B. einen Feilstrich auf dem Rande des Glases) und Erhitzung. — Leitet man unterchlorigs. Gas in Wasser, so färbt sich letzteres erst gar nicht, aber später, wenn 8—10 Vol. absorbirt sind, gelb und mit steigender Concentration immer mehr. Die orangerothe Lösung entfärbt sich nicht durch Schütteln mit Quecksilberoxyd.

Mengt man Quecksilberoxyd mit Wasser von + 2—3°, in welchem Krystalle von Chlorhydrat suspendirt sind, so verschwinden letztere, die Flüssigkeit wird gelb und enthält unterchlorige S. Auch wenn man Chlorgas in kaltes Wasser leitet, in welchem Quecksilberoxyd suspendirt ist, erhält man eine gelbe Lösung. — Wenn also Gay-Lussac die unterchlorige S. farblos nennt, so kann diess nur daher rühren, dass er nur wenig concentrirte Lösungen untersucht hat; die obigen Versuche schliessen durchaus jeden Gedanken aus, dass die Färbung von Chlorgas herrühren könnte. Auch das Gas beobachtete Gay-Lussac wahrscheinlich in zu dünnen Schichten.

Die unterchlorige Säure ist in Wasser viel löslicher, als man geglaubt hat; bei 0° nimmt W. 200 Vol. unterchlorigs. Gas auf; 1 Cub. Centim. dieser Lösung entfärbt 400 Cub. Cent. der Normalarseniklösung von Gay-Lussac, sie hat also 40,000 chlorometrische Grade. Da das spec. Gew. des unterchlorigs. Gases = 2,977 ist, so wiegt ein Litre bei 0° und 0,760 Bar. 3,864 Gr., 100 Gr. Wasser nehmen also bei völliger Sättigung 77,364 Gr. unterchloriger S. auf. Das Verhältniss ist nahe = 6 Aeq. W. auf 1 Aeq. Säure. Die Lösung hat denselben Geruch, nur weit intensiver, wie die Bleichsalze; sie wirkt sehr ätzend auf die Haut; Arsenik entzündet sich darin mit blauer Flamme, Antimon wirkt zersetzend; Salzsäure, Ammoniak, Oxalsäure bewirken lebhafte Effervescenz; arsenige Säure oxydirt sich unter kleinen Detonationen zu Arseniksäure; Schwefelblei wird schnell in schwefels. Blei verwandelt, selbst von sehr verdünnten Lösungen, die daher zum Waschen braun gewordener weisser Oelanstriche zu empfehlen sind; aus Manganoxydulsalzen wird sogleich Manganhyperoxyd, aus Bleisalzen braunes Bleihyperoxyd gefällt und man kann sich dieses Mittels zweckmässig bedienen, um sich beide Hyperoxyde in

einem Zustande sehr feiner Zertheilung zu verschaffen, wobei für Bleihyperoxyd eine verdünnte Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds am meisten zu empfehlen ist. Chlorsilber zersetzt die wässrige unterchlorige Säure. Wenn man wässrige unterchlorige S. bei + 2—3° tropfenweise mit Salzsäure versetzt, so erhält man eine sehr reichliche Masse von Chlorhydratkrystallen. (*Comptes rendus XVI. pag.* 43—52.)

Kleinere Mittheilungen.

Atomgewichte des Urans, Cers u. Lanthans. Herr Dr. Otto hat die Redaction auf einen Irrthum aufmerksam gemacht, der sich in die No. 1 dieses Jahrgangs mitgetheilte Tabelle der Atomgewichte in Bezug auf Uran eingeschlichen hat. Die Zahl 808,786 in der ersten und dritten Columne ist zwar richtig; in der zweiten muss aber 128,816, in der vierten 64,408 stehen. — Dass die Atomgew. des Cers und Lanthans durch die Entdeckung des Dydyms bedeutende Aenderung erfahren werden, glaubt Hr. Dr. Otto bei der guten Uebereinstimmung der von Beringer u. Choubine gemachten Bestimmungen mit den von ihm in Graham's Chemie (I. 222) mitgetheilten nicht annehmen zu dürfen.

Löslichkeit des Chlors in Wasser. Da man nach Gay-Lussac's chlorometrischer Methode sehr leicht den Chlorgehalt einer Flüssigkeit bestimmen kann, so bestimmte Pelouze den Chlorgehalt gesättigter Lösungen bei verschiedenen Temperaturen; er fand, dass 100 Vol. Wasser auflösen können bei 0° 175—180, bei 10° 270—275, bei 14° 250—260, bei 30° 200—210, bei 40° 155—160, bei 50° 115—120, bei 70° 60—65 Vol. Chlorgas. Bei 9—10° ist die Löslichkeit am grössten, diess ist auch gerade die Temperatur, bei der sich das Chlorhydrat nicht mehr bildet oder wieder verschwindet. Das bei dieser Temp. gesättigte Chlorwasser ist grünlich gelb, setzt bei Erkältung Chlorhydratkrystalle ab, giebt beim Schütteln mit Luft fast den ganzen Chlorgehalt aus und wird farblos, daher man sich bei Bereitung gesättigten Chlorwassers vor einem Schütteln der noch etwas Luft enthaltenden Gefässe hüten muss. (*Comptes rendus XVI. p.* 52—53.)

Reagens auf Natron. Frémy hat gefunden, dass die Antimonsäure mit Alkalien ausser der bereits bekannten Reihe von Salzen noch 2 andere mit 1½ und 2 At. Basis bildet. Die alkalischen Salze dieser letzteren Reihen krystallisiren gut und das Natronsalz ist in dem Grade schwerlöslich, dass man sich der Auflösung des Kalisalzes (dargestellt durch Zusammenschmelzen der Antimons. mit Kaliüberschuss) bedienen kann, um noch bei grosser Verdünnung Natron nachzuweisen. Der Niederschlag bildet sich wenigstens nach kurzer Zeit allemal. In viel kohlens. Kali ist das antimons. Natron etwas löslich, doch kann man 1 p. c. Natron in der Pottasche noch nachweisen. (*l'Institut No.* 474.)

Esdragonöl und Anisöl. Nicht blos Draconsäure u. Anissäure sind identisch, wie wir No. 3 dieses Jahrgangs erwähnten, sondern wahrscheinlich

auch der sauerstoffhaltige Theil des Esdragonöls und das feste Anisöl. Letzteres enthält nach Cahours 80,81 C, 8,46 H, 10,73 O, ersteres nach Laurent 80,8 C, 8,8 H, 10,4 O. — Die Formel von Cahours für das Anisol = C_{16} H_{14} O_2 zieht Gerhardt der Laurent'schen Formel vor. Er irrt sich aber, wenn er L's. Formel = C_{32} H_{30} O_3 angiebt, sie ist vielmehr C_{32} H_{32} O_4 (was freilich zu G's. Ansichten nicht passt), auch hat L. die Dichtigkeit des Esdragonöldampfs nicht zu 6,157, sondern zu 7,6 gefunden; diess nähert sich gewiss der Zahl 8,12, welche die Rechnung nach L's. Formel giebt, mehr, als der Zahl 5,09, die aus der Formel von Cahours folgt. — Wenn man die Formeln von Cahours für die Zersetzungsproducte des Anisöls verdoppelt, kommen sie, wie schon erwähnt, mit den Formeln der entsprechenden Producte des Esdragonöls überein und die Ableitung ist einfacher. (*J. für pr. Chem. XXVIII. p.* 51—53.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Erschienen und versandt ist:

Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben zu Berlin von **J. C. Poggendorff.** — Band LVIII. Stück 1. — **1843.** No. 1. Mit 1 Kupfertafel. gr. 8. geheftet. Preis des Jahrgangs von **12** Heften oder 3 Bänden 9 Rthlr. 10 Sgr. (9 Rthlr. 8 gGr.)

Inhalt: Vorläufiger Abriss einer Untersuchung über den sogenannten Froschstrom und über die elektromotorischen Fische; von **E. du Bois-Reymond.** — Versuche über die gebundene Elektricität; von **M. W. Knochenhauer.** — Ueber die Voltaschen Fundamentalversuche; von **F. Dellmann.** — Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen; von **J. C. Henrici.** — Thermo-elektrischer Gegenstrom. — Beiträge zur Lehre der Diffusion tropfbar-flüssiger Körper durch poröse Scheidewände; von **E. Brücke.** — Optische Eigenschaften des Greenockrit; von **D. Brewster.** — Ueber den Einfluss der verschiedenen Weite der Labialpfeifen auf ihre Thonhöhe; von **M. F. S. Liskovius.** — Ueber den Einfluss der Flaschenform auf die Tonhöhe der darin tönenden Luft mit Beziehung auf die Menschenstimme; von **Demselben.** — Ueber die Verschiedenheit der Licht- u. Wärmestrahlen; von **L. Moser.** — Ueber die von E. Heyden beschriebenen auf den Mond bezüglichen Kreise und Ringe; von **J. G. Galle.** — Sind die Jupitersmonde mit blossen Augen sichtbar? — Ueber elektrische Abbildungen; von **G. Karsten.** — Ueber die Elasticität des Holzes; von **G. Hagen.** — Ueber die Reflexionen eines Lichtstrahls im Innern eines parabolischen Wasserfadens, von **Colladon.** — Ueber den Durchgang des Lichts durch krumme Kanäle; von **Babinet.** — Apparat zur Nachweisung der Abhängigkeit der Pendelschwingungen von der bewegenden Kraft; von **Holtzmann.** — Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure; von **C. Völckel.** — Zerlegungen verschiedener Mineralien, im Laboratorio von **H. Rose** ausgeführt. — Ueber Deville's Gasbehälter; von **C. Rammelsberg.** — Ueber die chemischen Aequivalente als einfache Multipla von des des Wasserstoffs; von **J. Pelouze.** — **Faber's** Sprechmaschine. — Notizen. —

Joh. Ambr. Barth in **Leipzig.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. März 1843. № 10.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Baldrianöl, Valerol, Borneen und Borneocampher, Cymen und Laurineencampher u. deren gegenseitige Beziehung, von GERHARDT. — Ueber Darstellung der Ueberchlorsäure, von NATIVELLE. — Ueber die Zusammensetzung des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Piperins u. Codeins, von GERHARDT. — Ueber das Chinolein und die Einwirkung des Kalis auf die Alkaloide überhaupt, von GERHARDT. —

KL. MITTH. Verhalten des Strychnins und Brucins zu Salpetersäure nach GERHARDT. — Verhalten des Piperins zu Chromsäure und Brom nach GERHARDT. — Rochen-Leberthran. — Neue Methode, den Indig zu sublimiren. — Berberin. — Aequivalente von Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon. — Eucalyptuszucker. — Darstellung des Palladiums in Brasilien.

Ueber Baldrianöl, Valerol, Borneen und Borneocampher, Cymen und Laurineencampher u. deren gegenseitige Beziehung, von GERHARDT.

Gegenwärtige Abhandlung hat theils den Zweck, thatsächliche Bestätigungen der vom Verf. kürzlich entwickelten theoretischen Ansichten zu liefern, theils des Verf. Angaben über denselben Gegenstand (Centralbl. 1842 S. 858) zu erweitern und resp. zu berichtigen.

Das rohe Baldrianäl enthält ausser zwei äther. Oelen drei andere Stoffe, die nur Nebenbestandtheile sind und deren Menge nach dem Alter des Oeles und nach den Umständen, in die es versetzt wurde, variirt. Im frischen und rectificirten Zustande ist es neutral, durchsichtig und von einem nicht unangenehmen Geruche. Durch den Zutritt der Luft wird es verharzt und übelriechend, wegen der sich darin immer mehr bildenden Baldriansäure. Ein altes Oel ist immer sauer und dick. Am öftersten findet man darin eine campherartige Substanz, deren Bildung von der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Kohlenwasserstoff herrührt. Daher kommen auch die sehr beträchtlichen Variationen im Siedepunkte des Oeles.

Wenn man die Producte der Destillation des Baldrianöles fractionirt und die ersten Portionen der Einwirkung des schmelzenden Kalis

in einer tubulirten Retorte unterwirft, so geht ein vollkommen farbloses Oel über, dessen Geruch an den des Terpentinöles erinnert, nur angenehmer ist. Dieses Oel ist ein Kohlenwasserstoff, Borneen. Zugleich entwickelt sich Wasserstoffgas und das Kali hält das oxydirte Oel zurück, nachdem es dasselbe in Baldriansäure umgewandelt hat. Oft bedecken sich bei dieser Operation die Wände der Retorte mit einem farblosen und krystallinischen Sublimate, das einen Campher-geruch hat.

Um das sauerstoffhaltige Oel (Valerol) im Zustande der Reinheit zu bekommen, muss man die letzten Producte der Destillation des Baldrianöles einige Zeit bei 200° erhalten, nachher sie in Eis erkalten lassen. Sie gerinnen alsdann, wenn sie ganz frei von Kohlenwasserstoff sind. Zwei oder drei Rectificationen reichen hin, um sie rein zu erhalten. Die Baldriansäure und die campherartige Substanz werden gewöhnlich durch die ersten Portionen mit fortgerissen, so dass man nicht nöthig hat, das Product mit kohlensaurem Natron zu waschen. Man muss blos Sorge tragen, die Destillation mit Schnelligkeit zu betreiben, oder in einem Strome von Kohlensäure. Sonst hat man immer einen harzigen Rückstand.

Valerol. Gewöhnlich ist es flüssig, Einige Grad unter den Nullpuncte erkaltet, erhält es sich als farblose und durchsichtige Prismen bis zu 20 Grad und darüber. Bei grösserer Wärme werden die Krystalle undurchsichtig und endlich flüssig.

Das Valerol ist im reinen Zustande neutral und riecht nicht nach Baldrian. Sein Geruch ist schwach und gleicht dem des Heues. Der Luft ausgesetzt, wird es nach und nach sauer und nimmt alsdann den widrigen Geruch an, welcher die Baldriansäure charakterisirt. Zugleich wird es dick, indem es sich zum Theil verharzt. Es ist leichter als Wasser, nicht sehr löslich in Wasser, sehr löslich dagegen in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen.

Seine Zusammensetzung und seine chemischen Eigenschaften stellen es in dieselbe Reihe mit dem Fuselöle der Kartoffeln und den Valerianaldehyd. Wirklich giebt es unter dem Einflusse des Kalis, wie diese beiden Substanzen, Baldriansäure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Valerol auf und färbt es blutroth. Setzt man zu dem Gemenge Wasser, so wird dadurch nicht alles Oel abgeschieden, sondern ein Theil bleibt in Auflösung und in Verbindung mit den Bestandtheilen der Schwefelsäure. Wenn man die wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei sättigt, so erhält man ausser schwefelsaurem Bleioxyd ein lösliches Bleisalz, welches beim Abdampfen das Ansehen von Gummi annimmt. Dieses valerolschwefelsaure Bleioxyd hat zugleich den süssen und zusammenziehenden Geschmack der Bleisalze und wird durch Schwefelsäure gefällt. Das Valerol absorbirt viel Ammoniakgas, es scheint aber mit ihm keine krystallisirte Verbindung zu erzeugen. Bei der Behandlung mit einem Ueberschusse von Brom nimmt das Valerol eine dunkle grünbräunliche Farbe an und verdickt sich so weit, dass es pechartig wird. In der Kälte reagirt concentrirte Salpetersäure fast nicht auf das Valerol. Aber beim gelinden

rhitzen bildet sich ein gelbes Harz, das leichter als Wasser ist, ährend sich Dämpfe von Stickstoffoxyd entwickeln.

Das Valerol ist isomerisch mit dem Metaceton von Frémy und it dem Mesityloxyd von Kane:

73,18	73,52	73,60	73,47	73,75	73,73	12 = 900,0	73,47
10,49	10,49	10,30	10,21	10,21	10,20	20 = 125,0	10,20
16,33	15,99	16,10	16,32	16,04	16,07	2 = 200,0	16,33
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	1225,0	100,00

Siedendes Kalihydrat greift das Valerol nicht merklich an. Aber die Wirkung ist sehr schnell, wenn man es der Einwirkung des geschmolzenen Kalis unterwirft. Jeder Tropfen Valerol, welcher darauf fällt, wird fest, unter Entwickelung von Wasserstoff. Das auf diese Weise erzeugte Kalisalz ist ein Gemenge von Valerol und kohlensaurem Kali. Mineralsäuren entwickeln daraus am Geruche leicht zu erkennende Dämpfe von Baldriansäure. Der Verf. sammelte die Dämpfe in einem Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Recipienten. Die Wände des Gefässes bedeckten sich mit in Wasser ausserordentlich löslichen Nadeln. Nach einigen Tagen fällte man mit salpetersaurem Silberoxyd. Es bildete sich ein weisser Niederschlag von baldriansaurem Silberoxyd, der am Lichte schnell schwarz wurde. Man löste ihn in siedendem Wasser wieder auf, wo er sich beim Erkalten in sehr kleinen weissen Nadeln absetzte, welche sogleich vor dem Zutritte des Lichtes bewahrt wurden. Das Salz enthielt 52,15 Silber, die Rechnung nach $C_{10} H_{20} O_3$, AgO fordert 52,13 (wenn Silber = 1375).

Das Valerol wird zu Baldriansäure, indem es $3 H_4 O_2$ aufnimmt und $C_2 O_4$ und $3 H_4$ abgiebt.

Borneen. Als der Verf. vor einiger Zeit ankündigte, dass der Kohlenwasserstoff des Baldrianöles sich direct an der Luft oxydirte, und als das Radical des Laurineencamphers betrachtet werden könnte, irrte er sich. Dieses Carbür hält gewöhnlich sehr veränderliche Mengen einer campherartigen Substanz in Auflösung, die sich an den inneren Wänden der Flaschen absetzt, wenn die oberen Schichten der Flüssigkeit sich verdampft haben. In den zwei- oder dreimal rectificirten Proben kann man die Anwesenheit dieses Camphers oft in sehr geringer Menge entdecken, wenn man einen Tropfen davon auf ein Uhrglas bringt. Nach dem Verdampfen desselben bleibt ein krystallinischer Rückstand darauf zurück. Jedoch gelingt es nach oft wiederholten Rectificationen und durch blosses Sammeln der ersten Producte, den Kohlenwasserstoff des Baldrianöles völlig von Campher zu reinigen. Geschmolzenes Kali entzieht das Valerol ganz.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist leichter als Wasser, ganz farblos und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Ihr Geruch kommt dem des Terpentinöles sehr nahe, nur dass er angenehmer ist. Ihr Siedepunkt ist bei 160° constant bei einem Luftdrucke von 760 Mm. Das Borneen absorbirt Chlorwasserstoffgas und erzeugt so eine krystallisirte Verbindung. Bei der Behandlung mit einem Ueberschusse von Brom wird es etwas weniger flüssig und färbt sich gelb, wobei

es Bromwasserstoffdämpfe entwickelt. Schmelzendes Kali greift es nicht an. Wenn man es aber einige Zeit über einer Kalilauge lässt und man destillirt nachher das Gemenge, so erhält man eine campherartige Substanz, dieselbe, welche sich zuweilen in dem Oele fertig gebildet vorfindet. Die Anwendung von Alkohol bei dieser Bereitung begünstigt die Reaction sehr. Die auf diese Weise erhaltene campherartige Substanz zeigt alle Charaktere des festen Borneocamphers, welcher neulich von PELOUZE studirt worden ist*.

* In einer von uns übersehenen Nótiz im *Journ. de Pharm.* 1840 Octbr. Die beiden Substanzen, welche den Gegenstand der Notiz ausmachen, wurden PELOUZE durch CHRISTISON aus Edinburgh zugeschickt; beide waren von *Dryobalanops camphora* gewonnen. Die erste, die fest und unter dem Namen Campher von Borneo bekannt ist, findet sich in den Höhlungen der Stämme alter Bäume; sie wird von den Chinesen als Aphrodisiacum gebraucht. Die zweite, flüssiger Campher genannt, fliesst aus den Einschnitten junger Bäume. Diess ist eine ölige Substanz, mit kaum 5 bis 6 pCt. eines besonderen Harzes gemischt, das man durch Destillation trennen kann.

Der Campher von Borneo zeigt kleine Stücken weisser, durchsichtiger, sehr zerreibbarer Krystalle, deren Geruch zugleich mit dem des gewöhnlichen Camphers und Pfeffers übereinkommt, und einen brennenden Geschmack, wie die ätherischen Oele. Seine Dichtigkeit ist geringer als die des Wassers. Er ist darin sehr wenig löslich, sehr löslich aber in Alkohol und Aether. Seine Gestalt scheint ein reguläres sechsseitiges Prisma zu sein, das dem rhomboëdrischen Systeme angehört. Er schmilzt bei 198°, kocht bei 212° und destillirt, ohne verändert zu werden, bei dieser Temperatur, welche constant bleibt. Die Analysen von PELOUZE ertheilen ihm folgende Formel: $C_{20} H_{18} O_2$, die 4 Vol. seines Dampfes darstellt. Mit wasserfreier Phosphorsäure gemischt erhitzt, zersetzt sich der Campher von Borneo sogleich unter Wärmeentwicklung und ohne Entwicklung von Gas. Es bildet sich Wasser, das sich mit Phosphorsäure verbindet, und ein neuer Kohlenwasserstoff, der dem Terpentinöl isomerisch ist.

Der flüssige Campher von Borneo hat einen besondern Geruch, der sich dem des Terpentinöles sehr nähert. Er ist leichter als Wasser, darin fast unlöslich und kocht bei 165°. Mit Chlorcalcium getrocknet, zeigt er beinahe dieselbe Zusammensetzung, wie der durch Behandlung festen Camphers mit Phosphorsäure erzeugte Kohlenwasserstoff. Er absorbirt eine gleiche Menge Chlorwasserstoffgas wie das Terpentinöl. Sich selbst in einem schlecht verschlossenen Gefässe überlassen, oxydirt er sich mit grosser Heftigkeit und seine Formel $C_{20} H_{32}$ wird $C_{20} H_{32} O_4$, ohne dass sich Kohlens. zu bilden scheint.

Wenn man Campher von Borneo mit Salpetersäure von mittlerer Stärke kocht, so entwickeln sich reichliche Dämpfe und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt eine ölige Flüssigkeit, die durch Wasser in weissen, leichten, amorphen und mit dem Geruche in allen Eigenschaften des gewöhnlichen Camphers versehenen Flocken niedergeschlagen wird. Die Zusammensetzung, die Schmelz- und Siedepunkte, die Sättigungscapacität für Salzsäure sind identisch. Diese Umwandlung des festen Camphers von *Dryobalanops* in Campher von *Laurus camphora* geschieht mit grosser Langsamkeit, wenn man in

Gewöhnliche Salpetersäure reagirt nicht auf das Borneen, durch Erhitzen wird aber die Reaction heftig. Rauchende Salpetersäure greift es lebhaft an, indessen erfolgt die Reaction nicht so augenblicklich wie mit Terpentinöl. Sie findet bei einer Temperatur von 0° nur nach einem Zusammensein von einer oder zwei Secunden Statt. Das Gemenge entwickelt viel Dämpfe von Stickstoffoxyd und wird gelb. Wenn man es nachher mit kohlensaurem Natron sättigt, so wird es unter Entwickelung eines Geruches von Laurineencampher braun. Beim Destilliren des Gemenges kann man eine reichliche Portion von diesem letzteren Körper sammeln — jedoch nur bei nicht ganz reinem Borneen.

Eine vollkommene trockene und campherfreie Portion von Borneen wurde 15 Tage lang in Sauerstoff über Quecksilber ausgesetzt. Man entdeckte nach dieser Zeit nicht die geringste Spur von Campher darin. Ein von Borneol nicht freies Borneen enthält stets Sauerstoff, sehr sorgfältig rectificirtes aber giebt:

C	88,06	88,09	20 =	1500	88,23
H	11,88	11,84	32 =	200	11,77
	99,94	99,93		1700	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes wurde gefunden = 4,60, die Rechnung giebt $\frac{18,678}{4}$ = 4,66.

Borneol nennt G. den von *Dryobalanops camphora* (Borneocampher, Sumatracampher) herkommenden festen Campher, auf dieselbe Weise, wie er den von demselben Baume, so wie vom Baldrian herkommenden flüssigen Kohlenwasserstoff Borneen genannt hat. Durch Aufnahme von $H_4 O_2$ wird Borneen zu Borneol und Pelouze hat bemerkt, dass das Borneol unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure ebenfalls $H_4 O_2$ abtritt, um Kohlenwasserstoff zu werden. Ganz eben so ist das Cymen des Kümmelöls derselbe Kohlenwasserstoff, welcher nach Dumas bei Behandlung von Laurineencampher mit wasserfreier Phosphors. entsteht: $C_{20} H_{32} O_2 = C_{20} H_{28} + H_4 O_2$.

Die directe Aufnahme der Bestandtheile des Wassers durch das Borneen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit beweist nicht, dass das

---

der Kälte operirt und wenn man nicht höchst concentrirte Salpetersäure anwendet. In diesem Falle ist die Wirkung so lebhaft und die Entwickelung der röthlichen Dämpfe so bedeutend, dass man, um eine Explosion zu vermeiden, nur mit kleinen Mengen der Substanz operiren darf. — Die von Pelouze untersuchten Substanzen sind offenbar dieselben, welche früher Martius und Ricker unter den Händen hatten (Centralbl. 1839 S. 86). M. und R. untersuchten nur das Oel; fanden es = $C_{20} H_{32} O$ und halten es daher für ein niedrigeres Oxyd desselben Radikals wie den Campher, worin Berzelius u. Liebig beistimmen. Den beigemischten festen Campher hielten alle für gewöhnlichen. Diese Ansicht ist jedoch nach den Versuchen von Pelouze und unserm Verf. unrichtig — das Oel ist sauerstofffrei und der Campher kein Oxyd desselben.

Borneol ein Hydrat ist, in dem Sinne, welchen man mit dieser Benennung verbindet. Denn man weiss aus den Versuchen von Delalande, dass der Laurineencampher selbst sich H_4 O_2 aneignet, um sich in eine eigenthümliche Säure umzuwandeln, in welcher blos die Hälfte des auf diese Weise aufgenommenen Wassers durch ein Metalloxyd ersetzt werden kann. Ja man hat sogar Unrecht, die direct durch Chlorwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffe, wie das Terpentinöl u. s. w., erhaltenen Verbindungen als chlorwasserstoffsaure Salze zu betrachten, denn die von diesen letzteren Körpern aufgenommene Chlorwasserstoffsäure ist auch ganz in dem Producte versteckt, wie das Wasser in dem Borneol. Die Krystalle des Borneols sind klein, vollkommen durchsichtig, von einem Geruche nach gewöhnlichem Campher und Pfeffer zugleich, wie es Pelouze sehr gut ausdrückt. Es ist weniger flüchtig und schmilzt später als Laurineencampher, wodurch es sich von dem letztern völlig unterscheidet. Es wurde in sublimirtem Zustande analysirt, nachdem man es so sehr als möglich zwischen doppelten Lagen von Fliesspapier ausgedrückt hatte, um es von dem flüssigen Kohlenwasserstoffe zu befreien. Folgende beide Analysen wurden angestellt, die eine mit einem zufällig bei der Rectification des Borneens über schmelzendem Kali künstlich erhaltenen Producte, und die andere mit einer aus Borneen und einer weingeistigen Kalilauge bereiteten Probe.

C	77,68	77,59	20 =	1500,0	77,9
H	11,99	11,73	36 =	225,0	11,7
O	10,33	10,68	2 =	200,0	10,4
	100,00	100,00		1925,0	100,0

G. ist sehr geneigt zu glauben, dass der von Winckler in dem Cubebenöle beobachtete feste Campher, der von Aubergier analysirt wurde, gleichfalls nichts Anderes als Borneol ist.

Was nun die Bildung des Laurineencamphers aus Baldrianöl, Salbeiöl, Campheröl von Sumatra anlangt, so ist nun klar, dass dieselbe keiner directen Oxydation zugeschrieben werden kann, sondern überhaupt nur nach vorgängiger Bildung von Borneol eintritt; ein von Borneol freies Oel giebt keinen Laurineencampher, wohl aber das Borneol in jedem Falle bei Behandlung mit Salpetersäure, wie schon Pelouze nachwies. Der Verf. hat sich überdiess noch durch eine directe Analyse, welche C 78,3, H 10,8, O 10,9 gab, von der Identität des so erzeugten Laurineencamphers mit dem natürlichen überzeugte.

Als Körper der Campherreihe ergeben sich nun also:

Laurineencampher oder Camphol	C_{20} H_{32} O_2
Cymen (Cymenschwefelsäure)	C_{20} H_{28}
Borneol (Sumatracampher)	C_{20} H_{36} O_2
Borneen	C_{20} H_{32}
Camphersäure	C_{20} H_{32} O_8
Sogen. wasserfreie Camphersäure	C_{20} H_{28} O_6

Alle Glieder lassen sich durch Verlust oder Aufnahme von $H_4 O_2$ oder von H_4 oder von O_6 auseinander ableiten und enstehen in der That so. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. S. 34—50.)*

Ueber Darstellung der Ueberchlorsäure, von Nativelle.

Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Ueberchlorsäure durch Zersetzung des Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine zwar als Reagens auf Kali brauchbare, aber sehr verdünnte Lösung der Säure und überhaupt nur einen kleinen Theil von der in dem Salze enthaltenen. Man beobachtet sehr leicht, dass die Zersetzung des überchlors. Kalis nicht eher beginnt, als bis durch längeres Kochen sich die Schwefels. concentrirt hat; im Anfange geht reines Wasser über; durch diese lange Erhitzung wird aber schon ein Theil des überchlorsauren Kalis in Sauerstoff und chlors. Kali zerlegt und durch die Zersetzung des letztern entsteht wieder Sauerstoff und Chloroxyd oder Chlorgas, welche Gase in der That während der ganzen Operation sich entwickeln. Und dennoch findet man zuletzt einen ziemlichen Antheil unzersetzten überchlors. Kalis in der Retorte. Um also mit dem möglichst geringen Verluste die Ueberchlors. darzustellen, kommt es nur darauf an, die Zersetzung des Kalisalzes so schnell zu bewirken, dass durch Einwirkung der Hitze keine grosse Zersetzung entstehen kann. Diess wird erreicht durch Anwendung concentrirter Schwefelsäure.

Man bringe in eine Glasretorte 500 Th. überchlors., von chlorsaurem Salze möglichst freien Kalis in Pulvergestalt, setze dazu 1000 Theile salpetersäurefreier Schwefels. von 66° und nur 100 Th. dest. Wasser. Würde man das Wasser ganz weglassen, so erhielte man feste krystallisirte Ueberchlorsäure. Die Retorte wird durch ein ziemlich langes Rohr mit der kaltgehaltenen tubulirten Vorlage verbunden. Als Lutum darf keine organische Substanz angewendet werden, da durch diese die Dämpfe der Ueberchlors. unter Detonation zersetzt werden. Man wählt am besten gut in einander passende, schon ohne Kitt dicht schliessende Theile. Man erhitzt nun vorsichtig. Das überchlors. Salz löst sich auf und bald fängt an Ueberchlors. überzugehen; zu starke Erhitzung würde zu viel Schwefelsäure mit überreissen; man muss daher die Erhitzung nie bis zum Kochen steigen lassen. Die Ueberchlors. destillirt schon bei 140°. Sobald der Inhalt der Retorte ganz farblos und klar geworden ist, die Tropfen nur noch ganz langsam sich folgen, und die Temp. der Retorte beinahe den Siedepunkt der Schwefels. erreicht hat, bricht man ab. Im Mittel wird dann die Vorlage 300 Theile einer Flüssigkeit von 45° B. enthalten, doch steigt die Quantität und Dichtigkeit des Destillats, wenn durch geringere Vorsicht mehr Schwefels. übergegangen ist.

Das Destillat wird nun zuerst zu Abscheidung der kleinen Chlorquantität mit etwas schwefels. Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und in

einer Schale mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem kohlens. Baryt versetzt, bis alle Schwefels. gefällt ist und etwas überchlors. Baryt sich bildet. Das Filtrat enthält nur noch Ueberchlorsäure und kleine Mengen von überchlors. Baryt und überchlors. Silberoxyd. Man destillirt es nun bei gelinder Wärme mit ähnlicher Vorsicht, wie das erste Mal; dabei wird das zuerst übergehende reine Wasser beseitigt, und die Vorlage erst angefügt, wenn das Uebergehende sauer reagirt. Je langsamer man destillirt, desto concentrirter fällt die S. aus. Im Sommer kühle man die Vorlage durch Eiswasser. Man destillirt fast bis zur Trockne, ohne doch das überchlors. Silber und den überchlors. Baryt zu zersetzen. Man erhält so aus 500 Theilen überchlors. Kalis 150 Th. einer concentrirten öligen Ueberchlorsäure von 60—65° B. (*J. de Pharm.* 1842. *p.* 498—502.)

Ueber die Zusammensetzung des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Piperins und Codeins, von Gerhardt.

Der Verf. hat eine Wiederholung der Analysen dieser Körper nicht für überflüssig gehalten. Die Resultate führten ihn für Chinin und Cinchonin zu einer Bestätigung der Regnault'schen Formeln; gegen die Halbirung der Chininformel mit Liebig erklärt sich G., vorzüglich wegen der Chinoleinbildung, auf die wir nachher zurückkommen; für Strychnin gelangt G. zu der Formel C_{44} H_{48} N_4 O_4, welche nur sehr wenig von Regnault abweicht; für Piperin werden die Resultate von Regnault und von Varrentrapp und Will bestätigt; für Codein findet G. dagegen C_{36} H_{46} N_2 O_6. Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome vorgenommen, die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Varrentrapp und Will, die der Verf. für zuverlässig genug hält*.

Chinin. Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn man eine salzsaure Chininlösung mit Platinchlorid fällt, wird bekanntlich bald krystallinisch. Man pflegt ihn für wasserfrei zu halten, da er bei 100° nicht an Gewicht verliert. Bei 140° verliert er aber 2,37 p. c. Ein eben so wenig wasserfreies Salz erhält man dagegen, wenn man ätherische Chininlösung mit Salzsäure übersättigt und durch Platinchlorid fällt. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei 150° noch 2,4 p. c. Wasser ab. Die Analysen gaben folgende Resultate für das bei 100° getrocknete Salz:

C	31,34	31,34	40 =	3000,0	31,68
H	3,98	4,00	56 =	350,0	3,69
N	3,40		4 =	350,0	3,69
Cl	29,49		12 =	2700,0**	28,52

* Man vergl. die im nächsten Stücke mitzutheilende Abhandlung v. Will.

** Der Verf. bedient sich des Atomgewichts 225 für Chlor. Man wird bald sehen, dass dieses unrichtig ist. Marignac selbst hat diese Zahl schon widerrufen, wie unseren Lesern bekannt ist.

Pt	26,04	26,51	2 =	2467,0	26,05
O	—	—	6 =	600,0	
				9467,0	

also $= C_{40} H_{48} N_4 O_4 + 2 (H_2 Cl_2, Pt Cl_4) + 2$ aq. Das Atomgewicht des trocknen Salzes wäre 9242,0.

Cinchonin. Der Verf. fand im krystall. Cinchonin 77,63 C, 7,99 H, was ganz gut mit der REGNAULT'schen Formel $C_{40} H_{48} N_4 O_2$ übereinstimmt.

Strychnin. Reines, krystallisirtes (bei 100° völlig wasserfreies) Strychnin gab:

C	75,66		44 =	3300,0	75,86
H	6,83	6,98	48 =	300,0	6,89
N	8,10	8,01	4 =	350,0	8,04
O			4 =	400,0	9,21
				4350,0	100,00

Das in Nadeln krystallisirte salzsaure Strychnin enthält 4,84 p. c. Wasser, die es erst bei 130° abgiebt.

Die Elementaranalyse gab:

C	65,08	44 =	3300,0	65,50
H	6,94	54 =	337,5	6,70
N		4 =	350,0	6,95
O		6 =	600,0	11,92
Cl		2 =	450,0	8,93
			5037,5	100,00

also $C_{44} H_{48} N_4 O_4, H_2 Cl_2 + 2$ aq.

Das Platindoppelsalz ist bei 100° wasserfrei, es enthält:

C	47,43	47,34	44 =	3300,0	47,50
H	4,56	4,50	50 =	312,5	4,50
N			4 =	350,0	5,04
O			4 =	400,0	5,77
Cl			6 =	1350,0	19,43
Pt	17,85		1 =	1233,5	17,76
				6946,0	100,00

Piperin: Das krystallisirte Piperin enthält:

C	71,52		34 =	2550,0	71,5
H	6,66	6,70	38 =	237,5	6,6
N	4,79	4,84	2 =	175,0	4,9
O			6 =	600,0	17,0
				3562,5	100,0

Codein: Das krystallis. Codein enthält nach REGNAULT, wenn man dessen Analysen richtig berechnet:

C	73,30	72,93	36 =	2700,0	72,3
H	7,19	7,23	42 =	262,5	7,0
N	4,89		2 =	175,0	4,7
O			6 =	600,0	16,0
				3737,5	100,0

Dagegen gaben dem Verfasser zwei Analysen mit vollkommen reinen Codeinkrystallen:

C	67,77	67,87	36 =	2700,0	68,1
H	2,59	7,33	46 =	287,5	7,3
N			2 =	175,0	4,4
O			8 =	800,0	20,2
				3962,5	100,0

Da nun nach Robiquet das krystall. Codein 6,5 p. c. Wasser enthält, so ist das Codein = C_{36} H_{42} N_2 O_6 + 2aq; das Atomgewicht des trocknen Codeins = 3737,5 und der berechnete Wassergehalt des krystallisirten 6 p. c.

Die Formeln Regnault's für Narcotin und Morphin sind dem Verf. verdächtig, erstere, weil sie eine ungerade Anzahl Sauerstoffatome enthält (C_{44} H_{46} N_2 O_{15}), die andere wegen der ungeraden Kohlenstoffatome (C_{35} H_{40} N_2 O_6). (*Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 66—84.)

Ueber das Chinolein und die Einwirkung des Kalis auf die Alkaloide überhaupt, von Gerhardt.

Das Chinolein ist ein dem Anilin und Nicotin ähnliches sauerstofffreies Alkaloid = C_{36} H_{40} N_4, welches sich durch Einwirkung des Kalis auf alle Alkaloide zu bilden scheint, die bereits Kohlenstoff und Stickstoff in dieser oder einer grössern Anzahl von Atomen enthalten; Piperin und Codein geben daher kein Chinolein, wie schon die Formeln zeigen.

Wenn man Chinin in einer Retorte mit einer Kalilauge erhitzt, die concentrirt genug ist, um beim Erkalten zu erstarren, so geht eine milchige Flüssigkeit über, die ein gelbliches Oel suspendirt enthält. Diese zeigt eine starke alkalische Reaction und besitzt den Geruch der St. Ignatiusbohnen. Sie löst sich leicht und ohne Rückstand in allen Säuren auf. Man erhält noch mehr davon, wenn man das Kali schmelzen lässt. Aber alsdann färbt sich, je nachdem die Masse ihr Wasser verliert, das Product, denn es destillirt für sich nicht über, ohne sich zu verändern. Es entwickelt sich bei dieser Reaction Wasserstoffgas. Der Rückstand wird schwarz, wenn man nicht das Wasser, in dem Maasse, dass es verdampft, ersetzt, und alsdann bemerkt man auch die Bildung von ein wenig Ammoniak. Dieses letztere Product ist indessen nur zufällig, denn man kann es vermeiden, wenn man die Hitze mässigt und die Masse im feuchten Zustande erhält. — Cinchonin erleidet ganz dieselbe Reaction, giebt aber das Chinolein noch leichter und reiner, als Chinin. — Wenn man Strychnin der Einwirkung des schmelzenden Kalis unterwirft, so erhält man zwar eine Chinolein enthaltende Flüssigkeit, aber die Menge derselben ist bei gleicher Menge von angewandter

Substanz nicht so beträchtlich wie mit dem Chinin und besonders mit dem Cinchonin. Der Rückstand verkohlt sich bald und giebt alsdann nichts Bestimmtes mehr. Das Strychnin, wie die anderen Alkaloide, wird in den ersten Momenten der Reaction des Kalis roth. Letzteres greift dasselbe aber nicht so leicht an wie das Chinin, und die alkalischen Dämpfe erscheinen nur, wenn das Kali in Fluss gerathen ist. Wenn man vor dem Erscheinen der Dämpfe die rothe Masse in siedendem Wasser auflöst, so bleibt ein wenig Strychnin unlöslich zurück, während die Säuren aus der Auflösung reichliche gelbe Flocken fällen. Diese Flocken scheinen eine besondere Säure auszumachen. Sie sind unlöslich in Aether, in Wasser und in kaltem Alkohol. In der Wärme lösen sie sich in dem letztern Lösungsmittel auf und setzen sich beim Erkalten darin ab. Die weingeistige Lösung wird nach und nach an der Luft roth, und die Flocken, die aus ihr niederfallen, besitzen alsdann ein intensives Roth. Wenn man das erhaltene rothe Kalisalz durch eine Säure übersättigt, so bemerkt man einen der Indigküpe ähnlichen Geruch. — Behandelt man Piperin mit schmelzendem Kali, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Wasserstoff, so wie von Ammoniak, und es bildet sich ein Kalisalz, woraus Mineralsäuren braune Flocken niederschlagen. Die letzteren geben beim Erhitzen eine geringe Menge einer sublimirten Verbindung in farblosen langen Nadeln, indem sie zugleich einen sehr beträchtlichen Rückstand von Kohle lassen. Beim Destilliren des Gemenges von Kali und Piperin entwickelt das Gemenge, wenn es in Fluss kommt, anfangs einen geringen Pfeffergeruch. Es geht nachher ein milchiges Wasser über und bei einem stärkern Erhitzen entwickelt sich Wasserstoffgas, so dass die Masse sich aufbläht. Gegen das Ende hin bemerkt man eine Ammoniakentwickelung. Der in Wasser aufgelöste Rückstand giebt eine braune Lösung, so wie eine unlösliche Portion. Die mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Lösung liefert braune Flocken. Das milchige Wasser klärt sich durch einen Ueberschuss von Säure nicht, wie diess bei der Zersetzung des Chinins und Cinchonins der Fall ist, wenn es sich in Chinolein umwandelt. — Codein giebt auch kein Chinolein.

Zu Darstellung des Chinoleins ist nun folgendes Verfahren das beste: Man bringt zuerst einige Stücken Aetzkali in eine tubulirte Retorte und lässt sie schmelzen. Nachher, nachdem man ein wenig gepulvertes Cinchonin hineingebracht hat, erhitzt man noch mehr, bis das Alkaloid braun wird, sich in Folge einer Wasserstoffentwickelung etwas bläht und endlich scharfe Dämpfe entwickelt, welche sich in dem Recipienten mit Wasser condensiren. Je nachdem sie ankommen, vermindert sich der oben auf dem Kali schwimmende Rückstand. Indessen verschwindet er nicht völlig, denn das Product der Reaction verändert sich durch die Hitze ein wenig. Es ist vortheilhaft, nicht zu viel Cinchonin auf einmal anzuwenden, sondern es allmälig zuzusetzen. Man erhält so ein milchiges Wasser, in dessen unterem Theile sich ein etwas gelbliches farbloses Oel befindet. Dieses Oel ist das Chinolein. Es entwickelt sich während der Reaction kein Am-

moniak. Man kann das milchige Wasser rectificiren, wenn das darin befindliche Product zu gefärbt ist, was bei Anwendung von Cinchonin nicht Statt findet.

Das Chinolein besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher an den der St. Ignatiusbohnen erinnert und der so deutlich ist, dass er ein gutes Mittel darbietet, zu erkennen, ob sich bei einer Reaction Chinolein entwickelt. So bemerkt man denselben z. B. bei der trocknen Destillation von Chinin. Er ist alsdann blos mit einem Ammoniakgeruche gemischt, und die Reaction ist nicht bestimmt.

Es ist schwerer als Wasser. Es löst sich darin in geringer Menge auf und macht es bei grösserem Zusatze milchig. Säuren, selbst Essigsäure und andere Pflanzensäuren, klären die Lösung und lösen das Chinolein völlig auf. Letzteres verändert alsdann seinen Geruch und nimmt beim Sättigen der Säuren den Geruch von Pflanzensaft an. Indessen zeigen seine Salze, sobald sie krystallisirt sind und wieder aufgelöst werden, keinen Geruch. Das Chinolein ist äusserst scharf und bitter. Seine Salze besitzen auch viel Bitterkeit. In geringer Dosis scheint es keine giftigen Eigenschaften zu besitzen.

Die wässrige Auflösung des Chinoleins färbt das rothe Lakmuspapier stark blau und zeigt den diesem Alkaloid eigenthümlichen Geruch. Es fällt nicht das salpetersaure Eisenoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd, noch auch das essigsaure Bleioxyd. Andererseits fällt es das salpetersaure Silberoxyd, so wie das Quecksilberchlorid, das Goldchlorid und Platinchlorid weiss. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Chinoleins erzeugt gleichfalls in der Auflösung dieser Chlorüre Niederschläge. Chromsäure giebt einen gelben und krystallinischen Niederschlag. Jodtinctur und Bromtinctur färben die milchige Auflösung des Chinoleins braunroth.

Das Ch. bildet sehr bestimmte und krystallisirbare Salze. Wird es aus seinen Verbindungen durch ein Mineralalkali abgeschieden, so erscheint es wieder mit seinem eigenthümlichen Geruche. Das schwefelsaure Salz bildet schöne weisse und strahlige Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in feinen Nadeln. Das salpetersaure Salz auch. Hat man nicht viel Chinolein, so ist es sehr vortheilhaft, dasselbe mit Platinchlorid zu verbinden, denn dieses Product lässt sich von allen Chinoleinsalzen am leichtesten bereiten und reinigen.

Das Chinolein kann nur mit Wasser rectificirt werden, sonst verändert es sich beträchtlich. Daher gehen, wenn man es allein zu destilliren versucht, die ersten Tropfen der Flüssigkeit fast farblos über, weil sie von den zuerst sich entwickelnden Wasserdämpfen mit fortgerissen werden. Dieses Verhalten ist allen stickstoffhaltigen oder sauerstoffhaltigen organischen Substanzen gemein, welche ein sehr hohes Aequivalent besitzen.

Das Chinolein ist sehr löslich in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen.

Platinchlorid-Chinolein. Das Chinolein löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung eines Geruches nach Pflanzensaft auf. Platinchlorid bewirkt in der Auflösung die Bildung von reichlichen gelben Flocken. Diese sind in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, sie lösen sich aber in siedendem Wasser auf und setzen sich darin beim Erkalten in krystallinischem Zustande ab. Wenn die chlorwasserstoffsaure Auflösung nur sehr wenig Chinolein enthält, oder wenn sie sehr wenig verdünnt ist, so bildet sich der Niederschlag nicht sogleich, sondern bis zum folgenden Tage bilden sich sehr schöne gelbe Nadeln, welche aus demselben Salze bestehen. Wenn man rohes Chinolein anwendet, so wie es mit dem Chinin erhalten wird, so bleiben beim Auflösen des gelben Niederschlages in siedendem Wasser alle Unreinigkeiten auf dem Filter zurück. Eine zweite Krystallisation reicht hin, um es ganz rein zu erhalten. Die Reinheit des Salzes lässt sich erkennen, wenn es, indem es sich beim Erkalten des siedenden Wassers absetzt, sogleich im krystallinischen Zustande zu Boden fällt und die darüber stehende Flüssigkeit klar bleibt. Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus:

C	32,99	32,46	32,51	38 =	2850,0	32,98
H	3,14	3,14	3,28	44 =	275,0	3,18
N	4,42			4 =	350,0	4,06
Cl				12 =	2700,0	31,24
Pt	27,80	27,58	28,08	2 =	2466,0	28,54
					8641,0	100,00

Das Chinolein ist also sauerstofffrei, = C_{38} H_{44} N_4, enthält in 100 Theilen 82,6 C, 7,25 H und 10,05 N, und sein Atomgewicht ist = 3450. Es entsteht aus dem Chinin durch Verlust von C_2 O_4 und H_8, aus dem Cinchonin durch Verlust von C_2 O_4 und H_{12}, und Aufnahme von H_4 O_2, endlich aus dem Strychnin durch Verlust von 3 C_2 O_4 und H_{24} und Aufnahme von 4 H_4 O_2. Die Kohlensäure bleibt in allen Fällen am Kali zurück, der Wasserstoff entwickelt sich. Vielleicht ist der Wasserstoff nur secundär; die Alkaloide geben erst W. ab und nachher verbindet sich der Sauerstoff des Hydratwassers aus dem Kali mit einem Theile ihres Kohlenstoffs, während H frei wird. *(Journ. für prakt. Chem, XXVIII. p. 61—85.)*

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten des Strychnins und Brucins zu Salpetersäure, nach Gerhardt. Bekanntlich färbt sich das reine Strychnin durch Salpetersäure nicht. Wenn man aber diese Säure im Ueberschusse zusetzt, und man stellt das Gemenge 24 Stunden hin, so nimmt es eine Pistazienfarbe an, und Wasser fällt alsdann aus der concentrirten Auflösung desselben ein schwefelgelbes Pulver. Dieses Pulver löst sich in vielem Wasser mit einer gelben Farbe auf. Das Brucin färbt sich sogleich beim Zusammentreffen mit Salpetersäure dunkelroth. Es bildet sich alsdann ein rothgelber Körper, welcher

hinsichtlich seiner chemischen Charaktere dem von dem Strychnin gegebenen Körper ähnlich ist. Daher zersetzt er sich, wenn man ihn in einer kleinen Röhre erhitzt, plötzlich, ohne zu detoniren, und explodirt ohne Geräusch. Diese beiden Körper lösen sich in siedendem Kali auf und nehmen alsdann eine dunkle Farbe an. Sie enthalten offenbar die Bestandtheile des Dampfes der salpetrigen Säure.' (*J. f. pr. Chem. XXVIII. p.* 73—74.)

Verhalten des Piperins zu Chromsäure u. Brom nach Gerhardt. Bei Behandlung mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt das Piperin viel Kohlens., während zugleich eine etwas saure und das salpetersaure Silberoxyd in der Wärme reducirende wässrige Flüssigkeit überdestillirt. Der Rückstand riecht ein wenig nach bittern Mandeln. Zur Trockne abgedampft, darauf in Alkohol und Wasser aufgelöst und nachher in Wasser, liess der Rückstand einen grünlichen Extractivstoff, der kein Anzeichen von Krystallisation gab. Brom wandelt das Piperin in ein eigenthümliches Product um, das G. nicht krystallisirt erhalten konnte. (*J. f. pr. Ch. XXVIII. p.* 82.)

Rochen-Leberthran. Auf eine in Betreff des Rochen-Leberthrans nach Amsterdam geschehene Anfrage erhielt man von einem dortigen achtbaren Hause folgende Antwort: „Wir haben uns mehrseitig darnach erkundigt, er ist hier aber weder im Gebrauch, noch zu haben. Es wird hier zwar bisweilen wohl eine Sorte Thran angebracht, den die Norweger Rochen-Thran nennen, weil er aus dem Rogen, der Leber und den übrigen Eingeweiden der Stockfische bereitet wird, also bei Weitem nicht so rein ist, wie gewöhnlicher, blos aus der Leber verfertigter Thran und also immer 1 f. à $1^1/_2$ f. pr. Tonne billiger verkauft wird. Aus der Leber des *Raja* oder Rochen bereiteter Thran ist hier aber noch nicht vorgekommen." — Die Redaction hat sich brieflich an Herrn Professor Preisser in Bonn gewendet und um nähere Auskunft über die commerciellen Verhältnisse dieser Leberthransorte gebeten; sie hofft daher bald befriedigende Auskunft geben zu können.

Neue Methode, den Indig zu sublimiren. Taylor mengt pulverisirten Indig mit der Hälfte seines Gewichts Gyps (*plaster of Paris*), macht das Ganze mit Wasser zu einem Brei an, den er $^1/_8$ Zoll hoch auf einer Eisenplatte ausbreitet und bei mässiger Wärme trocknen lässt. Nun wird die Platte durch eine Spirituslampe erhitzt; sogleich erscheinen übelriechende Dämpfe von purpurrother Farbe, die sich auf der Oberfläche zu einer sammetartigen Schicht kupferglänzender Kryställchen condensiren, welche nach Beendigung des Processes und vollständiger Erkaltung leicht abgenommen werden kann. Sie beträgt 15—17 p. c. vom angewendeten Indig. Das Product ist rein genug, um nach Abwaschung mit Aether und Alkohol für die Elementaranalyse tauglich zu sein. — Die beste Form des ausgebreiteten Gemenges ist die eines 2 Zoll breiten Streifens, unter dem man die Lampe von einem Ende nach dem andern fortschiebt. Sollte der Indig Feuer fangen, so ist er sogleich mit einem Tropfen Wasser zu löschen. (*Chemical Gazette No.* 5.)

Berberin. Nach Edw. Solly enthalten die indischen Berberisarten nahe eben so viel Berberin, als die deutsche Art — nämlich ungefähr 17 p. c.

in der Wurzel (sonst findet sich der Farbstoff nur in der Nähe der Rinde) und man kann damit fast noch besser das Leder gelb färben. Bei der grossen Häufigkeit der Berberisarten im nördlichen Indien und bei der Geschicklichkeit der Indier in der Bereitung von Extracten wäre es vielleicht zweckmässig, indisches Berberis-Extract als Farbstoff in den Handel zu bringen. (*Chemical Gazette No. 5.*)

Aequivalente von Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon. Bekanntlich hat Bineau schon vorgeschlagen, das Stickstoffäquivalent durch 3 zu theilen. Graham stimmt diesem Vorschlage bei und will ihn auch auf Phosphor, Arsenik und Antimon ausgedehnt wissen. — Salpeters. Kali und doppelt chroms. Kali erzeugen bei ihrer Auflösung dieselbe Depression der Temperatur, müssen also nach Gr. eine gleiche Anzahl einfacher Atome enthalten; ist daher letzteres = KO, $Cr_2 O_6$, so muss ersteres = KO, $N_3 O_5$ sein. — Eben so ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung dieselbe für saures phosphors. Kali, saures arseniks. Kali und dreifach chromsaures Kali, alle drei müssen daher 14 einfache Atome enthalten: KaO, $Cr_3 O_9$ — KO, $P_3 O_5$, $2\,HO$ — KO, $As_3 O_5$, $2\,HO$. (*Chemical Gazette No. 6.*)

Eucalyptuszucker. Mehrere Arten von *Eucalyptus* auf van Diemensland liefern nach Johnston eine Art *Manna in Lacrymis* in bedeutender Menge. Diese Substanz, von der noch ungewiss ist, ob sie freiwillig oder in Folge eines Insectenstiches ausfliesst, ist weich, undurchsichtig, gelblich, weniger süss als Rohrzucker, giebt an Aether etwas Wachs ab, ist in Alkohol bis auf einen kleinen Rückstand von Gummi und in Wasser fast vollständig löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt der Zucker in strahlig gruppirten Prismen. Die Krystalle haben die Zusammensetzung des Traubenzuckers = $C_{24} H_{28} O_{28}$. Bei 200—212° schmilzt der Zucker; vorsichtig bis 180° erhitzt und 2—3 Stunden lang so erhalten verliert er 7 Aeq. Wasser ohne Zersetzung und das trockne Pulver kann dann bis 300° erhitzt werden, ohne eine andere Veränderung, als einfache Schmelzung. Bei der Verbindung mit Bleioxyd werden sogar neun Aequiv. Wasser abgeschieden. Die Bleiverbindung ist durch heisses Wasser zersetzbar. (*Chem. Gaz. No. 6.*)

Darstellung des Palladiums in Brasilien. Nach Cock wird der palladiumhaltige Goldstaub in Brasilien zuerst mit Silber zusammengeschmolzen und granulirt, die Legirung wird dann mit Salpetersäure behandelt, wobei das Gold rein zurückbleibt. Aus der Lösung wird das Silber durch Chlornatrium gefällt und dann die übrigen Metalle durch Zink. Das auf die letztere Art erhaltene schwarze Pulver wird wieder in Salpetersäure gelöst und die Lösung durch Ammoniak in Ueberschuss gefällt, wobei alle Metalle als Oxyde niederfallen, Palladium und Kupfer aber wieder in Auflösung gehen. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird durch Salzsäure zersetzt, wobei Chlorpalladium-Ammonium als gelbes krystallinisches Pulver niederfällt, das Kupfer aber gelöst bleibt. Das Palladiumdoppelsalz wird hierauf in der Rothglühhitze zersetzt. (*Chem. Gaz. No. 7.*)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

In unterzeichneter Verlagsbuchhandlung ist so eben erschienen, und in allen Buchhandlungen Deutschlands (inclusive Oesterreichs) der Schweiz etc. zu haben:

Dr. Dieterich, G. L.,

BRIEFE

über die zwanzigste Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Mainz,

sowie über seine Hin- und Rückfahrt.

8. geh. 1 fl. 48 kr. oder 1 Thlr. 3 gGr.

Ein Gemälde voll Leben und heiterer Laune. Dem, der der Versammlung beiwohnte, eine freundliche Erinnerung, dem, der nicht dabei war, ein getreuer Bericht über alles, was die diesjährige so ausgezeichnete Versammlung im Gebiete der Naturforschung und Medicin Neues zu Tage förderte.

Landshut, im December 1842.

v. Vogel'sche Verlagsbuchhandlung.

Bei *Eduard Anton* in *Halle* ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Taschenberg, E., Dr. Handbuch der botanischen Kunstsprache, systematisch bearbeitet. Mit lateinischem und deutschem Register und mit zwei Kupfertafeln. gr. 8. geh. 22½ Sgr. (18 gGr.)

Den Freunden der Botanik, und besonders den Anfängern unter ihnen, dürfte dies Buch nicht unwillkommen sein. Wünschenswerthe Gedrängtheit bei zweckmässigster Uebersichtlichkeit und möglichster Genauigkeit u. Schärfe der Bestimmungen machte sich der Herr Verf. zur Pflicht. Es bildet das Buch eben sowohl einen einleitenden Cursus in die Botanik, als es auch zum Nachschlagen und zur Erlernung von Anfertigung vollständiger und richtiger Beschreibungen dient.

Apotheken-Verkauf.

Eine bedeutende, in einer ansehnlichen Stadt Preussens in höchst romantischer Umgegend belegene privilegirte Apotheke, zu deren käuflicher Uebernahme eine Anzahlung von circa 16000 *Rt.* erforderlich ist, soll verkauft werden.

Erfurt, im Februar 1843.

Der Apotheker ***Eduard Gressler.***

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. März 1843. № 11.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Will, über Reiset's Bemerkungen gegen die neue Methode der Stickstoffbestimmung, und über angebliche Ammoniakbildungen auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs überhaupt. — Ueber Salicin und die Beziehungen zwischen Salicylreihe, Phenreihe und Indigreihe, von Gerhardt. — Versuche über das Pepsin, von A. Vogel jun. — Ueber Pfeiffer's Prophylacticum gegen Syphilis, von Dr. Dieterich. — Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von Wackenroder.

KL. MITTH. Verhalten der *Magnesia carbonica* zu *Infusum Arnicae*. — Analyse der Ameisenlarven. — *Liq. ferri oxyd. acetici.* — *Gratiola officinalis.* — Picrotoxin. — Eisenwasserstoff.

Will, über Reiset's Bemerkungen gegen die neue Methode der Stickstoffbestimmung, und über angebliche Ammoniakbildungen auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs überhaupt.

Die Abhandlung von Reiset über die angeblichen Fehlerquellen der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will haben wir im vorigen Jahrgange S. 886 mitgetheilt.

In Bezug auf die erste Fehlerquelle stellte Will folgende Versuche an: Käuflicher Candiszucker gab unter Anwendung von ungeglühtem Natronkalk 0,07 p. c. Stickstoff, reine Talgsäure 0,00028 p. c., mit Schwefelsäure ausgewaschene Erbsenstärke 0,00071 p. c. Letztere wurde der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat mit etwas Salzsäure eingedampft, mit Platinchlorid versetzt u. s. w. Man erhielt jetzt 0,0006 p. c. Stickstoff, so dass also das Ammoniak grösstentheils schon in der Stärke vorhanden gewesen ist. — Unter Anwendung von frisch geglühtem Natronkalk gab reine Talgsäure keine Spur Ammoniak, metall. gepulv. Zinn nur eine unwägbare Spur.

In den folgenden Versuchen wurde während der successiven Oxydation der Materie durch das Alkalihydrat entweder ein Strom atmosphärischer Luft oder Stickgas durch die Röhre geleitet. Sowohl die atmosphärische Luft, wie auch das Stickgas, waren durch Schwe-

felsäure getrocknet, die mindurch Erhitzen mit Eisenvitriol von Stickoxyd befreit hatte. Das Volum der durchgeleiteten Luft betrug meistens 3000—4000 Cubikcentimeter, und die Verbrennung wurde, bei den 2—3 Stunden dauernden Versuchen, vom vorderen Ende der Röhre nach hinten so geleitet, dass in jedem Zeitmomente die Bedingungen zur Ammoniakbildung gegeben waren.

4000 Grm. vollkommen reiner, umkrystallisirter Zucker, mit einer gewogenen Menge Natronkalk in einer 2½ Schuh langen Röhre unter Hinüberleiten von Luft geglüht, gab keine Spur von Platinsalmiak. — 20 Grm. gewöhnliches, gepulvertes metallisches Zinn lieferten, auf gleiche Weise mit Natronkalk oxydirt, eine unwägbare Menge eines gelblichen Pulvers. Dass das Zinn hierbei auf Kosten des Alkalihydrats oxydirt wurde, zeigte die ununterbrochene Wasserstoffentwicklung. — 4,300 Grm. umkrystallisirter Zucker wurden nach und nach durch den Tubulus in eine Retorte gebracht, in der sich schmelzendes Natronhydrat befand und deren Hals schief aufwärts stand. An dem mit der Retorte verbundenen Absorptionsapparate war ein Aspirator angebracht, so dass die sich bildenden gasförmigen Producte, dem Luftstrome folgend, die Salzsäure passiren mussten. Es wurde nur eine äusserst geringe Spur von Platinsalmiak erhalten. — Der nämliche Versuch mit Zinn, Zink, reinem metallischem Eisen wiederholt, lieferte immer Platinsalmiak, jedoch so unbedeutende *Spuren*, dass in den meisten Fällen die Wägung unterlassen werden *musste*. — Wurde statt Natronhydrat Kalihydrat genommen, so erhielt man immer Kaliumplatinchlorid, indem durch die stürmische Wasserstoffentwicklung Theilchen des Alkalis bis in die Salzsäure mit fortgerissen werden.

In einem anderen Versuche wurden 20 Grm. metallisches Zinn mit frisch geschmolzenem Natronhydrat in einer schwach Uförmig gebogenen Röhre unter Hinüberleiten von athmosphärischer Luft zum Schmelzen erhitzt, so dass während der ganzen Dauer der Operation immer neue Quantitäten Luft mit dem freiwerdenden Wasserstoffe in Berührung kamen. Man erhielt so 0,008 Platinsalmiak = 0,0057 Stickstoff. — Ein Versuch mit Stickgas, statt der atmosphärischen Luft, gab ein ganz gleiches Resultat, nämlich 0,007 Platinsalmiak.

Diese Versuche zeigen, dass das Stickgas der Atmosphäre sich mit Wasserstoff in *statu nascenti* keineswegs zu Ammoniak verbinden kann. Die in den meisten Fällen erhaltene, äusserst geringe Quantität von Ammoniak musste demnach eine andere Quelle haben, die aber, wie es schien, äusserst schwierig auszuschliessen ist. Es gelang diess indessen auf folgende Weise: Man schmolz Natronhydrat im Silbertiegel, bis es ruhig floss und mischte alsdann eine geringe Menge reines Eisen (aus Oxyd mittels Wasserstoff reducirt) hinzu. Dieses oxydirte sich darin leicht unter Wasserstoffentwickelung. Es wurde in eine vollkommen reine, vorher erhitzte Silberschale ausgegossen, nach dem Erkalten in letzterer in Stücke zerschlagen, in eine vorher geglühte, schwach gebogene, ½ Zoll weite Röhre von schwerschmelzbarem Glase gebracht und sogleich 4—5 Grm. reines,

mittels Wasserstoff reducirtes Eisen hineingeschüttet. Die Röhre wurde nun durch untergelegte Kohlen erwärmt und Stickgas oder Luft hinübergeleitet. Die anfangs durchströmende Luft zeigte meistens einen äusserst geringen Ammoniakgehalt gegen feuchtes Dahliespapier oder einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Stab. Diese Ammoniakentwickelung war aber nur kurze Zeit bemerkbar und hörte immer auf, bevor die Oxydation des Eisens unter Wasserstoffentwickelung anfing. Wenn diese eintrat, legte man den Absorptionsapparat vor und hielt das Alkali im Schmelzen, bis alles Metall oxydirt war. Man bekam alsdann bei genauer Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln niemals Platinsalmiak. — Den nämlichen Versuch wiederholte man mit gleichem Resultate mit vollkommen reinem, krystallisirtem Zinn, wie man es leicht erhält, wenn man einen polirten Zinnstab in einen Cylinder hängt, in welchem mit etwas Salzsäure versetztes Wasser über einer concentrirten Zinnsolution geschichtet ist. Nach ein bis zwei Tagen hat sich eine prächtige Krystallisation von metallischem Zinn gebildet. Hat man die Metalle vor dem Versuche mit den Fingern berührt, oder an der Luft liegen gelassen, so bemerkt man immer eine Ammoniakentwickelung, nicht aber, wenn sie, so wie das Alkalihydrat, kurz vorher erhitzt wurden. Das reine Zinn oxydirt sich mittels Natronhydrat nur sehr schwierig; man kann es damit Stunden lang im Schmelzen erhalten, bevor es vollkommen oxydirt ist.

Reiset giebt an, dass metallisches Eisen beim Erhitzen mit Kalilauge bis auf 130° und bei Luftzutritt deutlich Ammoniak entwickele, nicht aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Diese Angabe beruht auf einer blossen Täuschung. Reines Eisen kann man mit reiner Kalilauge Stunden lang im Sieden erhalten, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt; die Oxydation geht erst beim Schmelzen des Alkalihydrats vor sich. Erhitzt man mehrere Unzen Kalilauge, die längere Zeit gestanden hat, in einer vollkommen reinen Retorte für sich, so beobachtet man auf die gewöhnliche Weise anfangs immer eine geringe Ammoniakentwickelung, die aber bald ganz aufhört.

Die von Reiset erhaltenen, so bedeutenden Quantitäten von Ammoniak lassen sich nur dadurch erklären, dass seine Mischung von Natron und Kalk ein salpetersaures Salz, wahrscheinlich Salpeter enthielt. Der Salpetergehalt wird um so wahrscheinlicher, als dem käuflichen Natron oder Kalihydrat von den Fabrikanten meistens etwas Salpeter zugesetzt wird, um das äussere Ansehen ihres Productes zu heben. Diess erklärt auch viel einfacher und ungezwungener die Bildung des Ammoniaks in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so wie auch die begrenzte Zunahme des Ammoniaks mit der Vermehrung des Zuckerzusatzes.

Dass Fownes zu denselben Resultaten gekommen ist, so wie dass auch Gerhardt keinen Grund gefunden hat, die Methode von V. & W. zu verwerfen, haben wir bereits früher erwähnt.

Was die zweite Fehlerquelle, durch Bildung von Platinchlorür, anlangt, so hat Will bei einem directen Versuche mit Zucker nichts

davon bemerkt. Erhält man den vordern Theil der Röhre stark im Glühen, so bildet sich gar kein durch Salzsäure zersetzbarer Kohlenwasserstoff, der allein die Ursache dieser Reduction sein kann.

Faraday's Versuche, auf die sich Reiset so gern beruft, enthalten zugleich die Erklärung der beobachteten Ammoniakbildungen und sprechen bei genauerer Ansicht *gegen* Reiset's Annahme von der Concurrenz des atmosphärischen Stickstoffs in diesem Falle. Faraday beobachtete, dass eine organische Materie, die er auf ihren Stickstoffgehalt untersuchen wollte, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat Ammoniak gab, während er keins erhielt, wenn sie in einer Röhre für sich erhitzt wurde. Bei weiterer Ausdehnung seiner Versuche fand er, dass viele stickstofffreie organische Materien diese Erscheinung zeigten, eben so viele Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Blei, Arsen und auch Kupfer. Er bekam z. B. mit Holzfaser, oxalsaurem Kali, oxalsaurem Kalk, weinsaurem Bleioxyd, essigsaurem Kalk, Asphalt sehr merkliche Quantitäten Ammoniak; mit essigsaurem Kali, essigsaurem und weinsaurem Bleioxyd, weinsaurem und benzoësaurem Kali, kleesaurem Bleioxyd, Zucker, Wachs, Olivenöl, Naphthalin sehr wenig und mit Harz, Alkohol, Aether und ölbildendem Gas gar keins. Die Quantität des Ammoniaks nahm mit der Quantität des zum Versuche angewandten Kalihydrats bemerklich zu. Er beobachtete ferner, dass vollkommen reines Kalihydrat, so weit eingedampft, dass es kein Wasser mehr abgiebt, beim Erhitzen für sich kein Ammoniak liefert, dass es aber diese Fähigkeit erlangt, wenn man es einige Zeit der Luft aussetzt. Das nämliche beobachtete er mit Aetzkalk und Kalkhydrat, so wie mit frisch bereiteter Kalilösung, die 24 Stunden stehen gelassen wurde. Er erhielt ferner Ammoniak, als er einen sorgfältig gereinigten Zinkstreifen mit Kalihydrat, das aus Kalium dargestellt war, in einer auf das sorgfältigste bereiteten Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzte; er konnte aber kein Ammoniak beobachten, wenn er zum Erhitzen mit Zink Kalihydrat anwandte, welches vorher so lange geschmolzen war, dass es kein Wasser mehr abgab. Weinsaures Bleioxyd, mit Kali geglüht und der erkaltete Rückstand mit einem Tropfen Wasser in Berührung gebracht, lieferte Ammoniak. Weisser Thon von Cornwall, der nach dem Rothglühen acht Tage der Luft ausgesetzt wurde, lieferte alsdann viel Ammoniak, während eine andere, ganz gleiche Portion dieses Thons, die nach dem Glühen in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, kein Ammoniak gab. Reiner, in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzter und auf einer Kupferplatte erkalteter Meeressand gab keine Spur Ammoniak, während diess sehr deutlich zu bemerken war, wenn man den nämlichen Sand vor dem Erhitzen einige Augenblicke in der Hand gehalten und mit dem Finger umgerührt hatte.

An diese Versuche schliessen sich offenbar auch die Beobachtungen von Braconnot an, wonach viele poröse Mineralien, wie Trapp von Tendon, Eurit, einige Granite, Ophit, Serpentin aus den Vogesen, Amphibol, Muschelkalk u. s. w. u. s. w. bei der Destillation in Glasretorten ein ammoniakhaltiges Product liefern.

Alle diese Versuche zeigen mit der grössten Bestimmtheit, dass das Ammoniak sich nicht erst bildete, sondern dass es in den angewandten Materien entweder schon vorhanden war, oder beim Stehen an der Luft daraus aufgenommen wurde. Die erhaltenen Quantitäten waren äusserst gering, obwohl sie FARADAY nicht quantitativ bestimmt hatte.

Erwägt man, dass das Ammoniak einen nie fehlenden Bestandtheil unserer Atmosphäre ausmacht, dass es ferner keine Materie giebt, die leichter von Flüssigkeiten oder porösen Materien absorbirt wird, namentlich wenn diese letzteren zugleich auch die Eigenschaften einer Säure besitzen, so begreift man leicht, dass man, im Besitz der äusserst empfindlichen Mittel zur Entdeckung der geringsten Spuren von Ammoniak, in allen oder fast allen, der Luft ausgesetzt gewesenen Materien dieses flüchtige Alkali auffinden muss. Es erklärt sich hiernach ohne Schwierigkeit, warum FARADAY mit dem frisch geschmolzenen ersten Hydrat des Kalis und mit Zink oder Harz, das kein poröser Körper ist, kein Ammoniak beobachten konnte, während doch Harze beim Schmelzen sich gegen die Hydrate in sofern anderen organischen Materien ähnlich verhalten, als sie dadurch ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung zersetzt werden. In manchen Fällen, wo FARADAY Ammoniak beobachtete, kann auch ein geringer Stickstoffgehalt die theilweise oder alleinige Ursache der Ammoniakentwickelung gewesen sein. Für den Stickstoffgehalt des käuflichen Zinks spricht z. B. der Umstand, dass der flockige, schwarze Rückstand, den man bei der Auflösung des Metalls in Schwefelsäure immer erhält, nach sorgfältigem Auswaschen ziemlich bedeutende Quantitäten von Ammoniak entwickelt, wenn er mit reinem Natronhydrat zusammen erhitzt wird. Das Gusseisen enthält, nach SCHAFFHAEUTL, ebenfalls Stickstoff.

Gerade so wie mit den obigen Fällen von angeblicher Ammoniak-Bildung verhält es sich mit der in allen Lehrbüchern zu findenden Angabe, dass das Eisen, bei seinem Uebergange in Oxyd, unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und kohlensäurehaltiger Luft, den Stickstoff der letzteren bedinge, Ammoniak zu bilden. Diese Entstehung des Ammoniaks, wenn sie wirklich Statt fände, setzt voraus, dass das Wasser von dem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff zerlegt werde, was keineswegs der Fall ist; sie setzt ferner voraus, dass der sich entbindende Wasserstoff eine weit grössere Verwandtschaft zum Stickstoff als zum Sauerstoff der Luft besitze, was unseren gewöhnlichen Erfahrungen gänzlich widerspricht. In höherer Temperatur, wo das Wasser von dem Eisen zerlegt wird, geht ebenfalls keine Ammoniakbildung vor sich, denn KUHLMANN erhielt, beim Hinüberleiten von Wasserdampf und Stickgas, über zum Rothglühen erhitztes pyrophorisches Eisen nur Wasserstoff und Stickstoff, aber kein Ammoniak. WILL hat den AUSTIN'schen Versuch in der Art wiederholt, dass dabei der Ammoniakgehalt der Atmosphäre (nicht aber ihr Kohlensäuregehalt) so gut wie möglich ausgeschlossen war. In eine 4—5 Litre fassende Flasche brachte er, vorher mit

verdünnter Salzsäure von allem Oxyd befreite und mit reinem Wasser gut abgewaschene eiserne Nägel ($1\frac{1}{2}$ Ø.), so wie eine nur den Boden bedeckende Quantität destillirten Wassers. Die Flasche wurde durch eine Schenkelröhre mit einer zweiten kleineren luftdicht in Verbindung gesetzt, die eine geringe Menge sehr verdünnter Salzsäure enthielt. In dem doppelt durchbohrten Kork dieses kleineren Gefässes war eine Röhre angebracht, die mit reiner Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt und durch welche die äussere Luft mit der in der grossen Flasche enthaltenen communicirte. Die vorgelegte verdünnte Salzsäure hatte den Zweck, das sich etwa bildende Ammoniak an dem Uebergange in die Schwefelsäure zu hindern. Jeden Tag wurde durch eine, mit Wachs zu verschliessende zweite Röhre in dem Kork der ersten Flasche die Atmosphäre in der Art erneuert, dass die eintretende Luft die Schwefelsäureröhre passiren musste. Nach 14–16tägiger Oxydation, wo sich schon eine nicht unbedeutende Quantität Oxyd gebildet hatte, wurde dieses aus der Flasche mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure herausgespült, in Salzsäure vollkommen aufgelöst und die mit Platinchlorid versetzte Flüssigkeit im Wasserbade nahe zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich wieder vollkommen in Aetherweingeist und setzte auch nach 12stündigem Stehen keinen Platinsalmiak ab. In der vorgelegten Salzsäure war ebenfalls kein Ammoniak aufzufinden. Wenn das Eisen sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und der hierdurch in Freiheit gesetzte Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoffe der Luft Ammoniak gebildet hätte, so müsste man für jeden Gramm des entstandenen Oxyds, auf obige Weise behandelt, nahe zu 3 Grammen Platinsalmiak erhalten. Diess ist eine Quantität, welche der Beobachtung nicht entgehen kann. Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das im Eisenroste beobachtete Ammoniak aus der Atmosphäre stammt.

In seiner Abhandlung über die Fäulniss des Holzes erwähnt Hermann eines directen Versuchs, wonach das Stickgas der Atmosphäre bei der Fäulniss von frischem Holze geradezu aufgenommen werde und wovon 1 Theil in Ammoniak übergehe. In den Fäulnissproducten des Holzes fand Hermann bei der Analyse nur ein Drittel des Stickstoffs, der nach seinem Versuche sich den Elementen des Holzes zugesellt hat. Er nimmt deshalb an, dass daraus zwei Drittheile in der Form von Ammoniak abdunsten.

Der reinste Verwesungsprocess, den wir kennen, ist die Entstehung der Essigsäure aus dem Alkohol. Wenn der Stickstoff der Atmosphäre die Fähigkeit besässe, Antheil daran zu nehmen, so müsste man bei der sogenannten Schnellessigfabrikation, wo neben dem Alkohol auch die Holzfaser einer langsamen Verwesung unterliegt und wo also die Bedingungen zur Ammoniakbildung ebenfalls gegeben sind, statt reiner Essigsäure ein Ammoniaksalz derselben erhalten. Bis jetzt ist bei diesem Verfahren noch keine Ammoniakbildung beobachtet worden. *(Annal. der Chem. u. Pharm. XLV. p. 95–112.)*

Ueber Salicin und die Beziehungen zwischen Salicylreihe, Pheurreihe und Indigreihe, von GERHARDT *.

In dem Salicin fand der Verf. ebenfalls 55,26 C, 6,51 H, 38,23 O, worauf keine andere, als die PIRIA'sche Formel $C_{42}H_{56}O_{22}$ passt. Wenngleich das S. bei der trocknen Destillation bei 260° Wasser und salicylige S. giebt, so kann man doch letztere darin kaum als präexistirend annehmen; es bilden sich auch zugleich saure Dämpfe von Caramelgeruch und ein in W. unlöslicher gelber Rückstand; durch schmelzendes Kali zerfällt das S. in Salicylsäure, Oxalsäure u. Kohlensäure. Zu Darstellung der Salicylsäure ist folgende Methode die beste: Man schmilzt Kali in einer silbernen Schale und bringt dann Salicin in kleinen Portionen unter Schütteln des Gemenges hinein. Die Masse wird alsdann braun und entwickelt, indem sie sich aufbläht, viel Wasserstoffgas. Die Reaction dauert jedoch fort, ohne dass man nöthig hat, mehr Hitze zu geben. Man muss sich selbst in Acht nehmen, die Hitze so weit zu treiben, dass sich brenzliche Dämpfe entwickeln. Auf jeden Fall muss die Wärme so lange erhalten werden, bis das Wasserstoffgas völlig aufgehört hat, sich zu entwickeln. Wichtig ist, dass man nämlich das Salicin in Bezug auf das Kali immer im Ueberschusse erhält, sonst erhält man nur wenig Salicylsäure und es bildet sich dafür Salicylhydrür, so wie eine braune und harzartige Substanz, welche man nur mit Mühe in Salicylsäure umwandeln kann, sobald sie vermittelst einer Mineralsäure von dem Kali abgeschieden worden ist. Wenn man alle diese Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so bemerkt man, dass die Masse, welche im Anfange der Reaction braun ist, sich endlich ganz entfärbt. Man löst sie in Wasser auf und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, indem man das Gefäss in kaltes Wasser bringt. Die Salicylsäure fällt alsdann als ein krystallinisches Magma nieder, welches bei einer neuen Krystallisation in siedendem Wasser völlig farblos wird. Auch darf man wegen dieser Löslichkeit es nur sammeln, wenn das Gemenge erkaltet ist.

Wenn man, nachdem sich die ganze Salicylsäure aus dem Gemenge abgesetzt hat, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und ein Kalksalz zusetzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher alle Charaktere von oxalsaurem Kalk zeigt. Das Kali entwickelt in dem Augenblicke, wo es durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, auch eine gewisse Menge von Kohlensäure.

Kali in concentrirter Auflösung gab keine Salicylsäure, selbst beim Sieden des Gemenges. — Die so dargestellte Salicylsäure enthielt 61,04 C, 4,53 H und 34,43 O, ganz wie PIRIA's Formel $C_{14}H_{12}O_6$ verlangt. — Hält man Oxals. und Kohlens. bei der Reaction nicht für wesentlich, so würden aus 1 Atom Salicin durch Abgabe

* Man vergl. die Abhandlung von MARCHAND im vorigen Jahrgange S. 885, worin die Hauptsachen der folgenden Abhandlung bereits sich finden.

von 2 H_4 O_2 und H_{12} 3 Atome Salicyls. entstehen; ist aber die Bildung beider Säuren wesentlich, so muss 1 Atom Salicin 9 At. H_4O_2 aufnehmen, um 2 At. Salicylsäure, 6 At. Oxalsäurehydrat, 2 Atome Kohlensäure und 56 H zu geben. — Salpeters. Eisenoxyd färbt Salicylsäurelösungen schwarz und noch bei grosser Verdünnung violett. —

Salicyligs. Ammoniak giebt bei trockner Destillation erst Ammoniak, bläht sich dann auf, liefert ein Sublimat von kohlens. Ammoniak und eine ölige, ätzende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Phenylhydrats. Anthranilsäure, welche durch blossen Wasserverlust aus salicyligs. Ammoniak entstehen könnte — wie Oxaminsäure aus oxals. Ammoniak — bildet sich nicht.

Wenn man ein Gemenge von Salicylsäure und gepulvertem Glase oder Kalk destillirt, so geht ein fast farbloses Oel über, welches erstarrt, wenn das Gemenge völlig trocken war und wenn die Temperatur der Luft nicht zu hoch ist. Dieses Product zeigt den Geruch des Kreosots und zeichnet sich besonders durch seine ausserordentlich ätzende Beschaffenheit aus. Kurz, es zeigt alle Charaktere des Phenylhydrats, welches von Laurent aus dem Oele des aus Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases dargestellt wurde. Es wird auch durch eine schnelle Destillation der Salicylsäure erhalten, besonders wenn letztere mit einiger Unreinigkeit gemengt ist. Endlich geben die meisten salicylsauren Salze dieses Product unter dem Einflusse der Wärme. Aetzbaryt reagirt zu lebhaft auf die Salicylsäure, als dass es vortheilhaft wäre, ihn anzuwenden. Die Masse geräth in einem gewissen Zeitpunkte in Brand, und alsdann geht fast alles Phenol als Rauch fort. Das Salicin selbst giebt dasselbe, wenn man es *mit* Kalihydrat destillirt. Auch bei der Bereitung der Salicylsäure nach dem zuvor angegebenen Verfahren, wenn man das Gemenge allzusehr erhitzt hat, schwärzt es sich und entwickelt alsdann den Geruch des Productes, von dem jetzt die Rede ist. Endlich ist das von Sternhouse bei der Destillation des Salicins mit der Hälfte seines Gewichtes ungelöschtem Kalk erhaltene Salicon ganz gewiss derselbe Körper, gemengt mit ein wenig Salicylhydrür.

Das Phenylhydrat, G. nennt es Phenol, fand G. ganz zusammengesetzt wie Laurent und auch von denselben Eigenschaften:

C	76,3	75,77	12 =	900,0	76,5
H	6,5	6,67	12 =	75,0	6,4
O	17,2	17,56	2 =	200,0	17,1
	100,0	100,0		1175,0	100,0

Chromsäure färbt das Phenol gleich schwarz. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Pikrinsalpeters. Die Salicylsäure verliert nur C_2 O_4 um zu Phenol zu werden. Ganz so wird Anisol aus Anissäure, Benzin aus Benzoësäure u. s. w. — G. glaubt, dass die Sättigungscapacität organischer S. im Zusammenhange steht mit der Anzahl von Aequivalenten C_2 O_4 die sie beim Zerfallen entwickeln können.

Dass durch rauchende Salpeters. aus der Salicyls. Indigsäure entsteht (oder Nitrosalicylsäure), hat G. wie Marchand gefun-

den. Er hat die Säure so dargestellt, und an ihr die bekannten Eigenschaften und die bekannte Zusammensetzung gefunden. Auch bei Behandlung von Salicin mit Salpeters. entsteht in den ersten Graden der Wirkung Indigsäure. Die Darstellung der Indigs. aus Salicyls. ist die vortheilhafteste. Auch bei Behandlung der Anthranils. mit Salpeters. glaubt G. die Bildung von indigsaurem Ammoniak beobachtet zu haben. — Dass bei weiterer Einwirkung der Salpeters. Pikrinsalpeters. (Dreifach-Nitrophensäure) entsteht, ist bekannt. Durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure entsteht eine harzige Masse; in siedendem W. gelöst setzt dieselbe ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer, aber in Alkohol sehr lösliches Pulver ab, welches der Verf. Bromosalicylsäure (nicht mit Salicylbromür zu verwechseln) nennt. Die Verbindung enthält 39,2 C, 2,3 H, die Formel $C_{14} H_{10} Br_2 O_6$ fordert 39,3 C, 2,2 H. Silbersalze fällen das Brom nicht daraus.

Das Saliretin enthält nach G. 76,5 C, 6,3 H, 17,2 O, was ganz von Piria abweicht und wonach das S. dem Phenol und Creosot isomerisch sein würde. Bei trockner Destillation giebt das S. Phenol, Wasser und viel Kohle; mit kochender Salpeters. verwandelt es sich unter Entwicklung rother Dämpfe und ein gelbes Harz und löst sich zuletzt auf, die Lösung scheint Pikrinsalpeters. zu enthalten. (*Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 84—100.)

Versuche über das Pepsin, von A. Vogel jun.

Zu Darstellung des Pepsins bediente sich der Verf. frischer Magen von Schweinen. Er trennte die Drüsenhaut des Magens von den serösen Theilen des Magens, und nachdem sie in Stücke geschnitten waren, behandelte er sie mit kaltem destillirtem Wasser. Nach 24stündiger Einwirkung goss er ab und brachte auf die Stücke neues Wasser. Diese Operation wurde mehrere Tage lang wiederholt, bis sich ein fauliger Geruch zeigte. Der so erhaltene wässrige Auszug wurde mit essigsaurem Blei gefällt. Der daraus entstehende weisse flockige Niederschlag enthält das Pepsin, mit vielem Albumin gemengt. Man vertheilt diesen Niederschlag in einem mit Wasser angefüllten Glase und zersetzt ihn durch einen Schwefelwasserstoffgasstrom. Man filtrirt die Flüssigkeit, auf dem Filter bleibt das coagulirte Albumin, mit Schwefelblei gemengt, zurück und in der Flüssigkeit ist das Pepsin mit der Essigsäure enthalten. Eine sehr kleine Menge Salzsäure, die man zu der Auflösung des Pepsins und der Essigsäure fügt, reicht hin, um es zu der künstlichen Verdauung geschickt zu machen.

Um das Pepsin im festen Zustande zu erhalten, muss man die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke eindampfen, wobei man alles Aufkochen vermeidet, und dann absoluten Alkohol hinzu setzen. Es bildet sich nach einiger Zeit ein weisslicher voluminöser Niederschlag, welchen man an der Luft trocknen lässt. Er stellt eine gelbliche,

zähe Masse von eigenthümlichem Geruche dar. Das auf diese Art erhaltene Pepsin hat eine saure Reaction, weil es immer noch eine kleine Spur Essigsäure enthält. Um diese zu entfernen, erhitzte man eine auf eben beschriebene Weise bereitete Partie Pepsin während einiger Stunden im Wasserbade. Es blieb ein weisses Pulver zurück, welches, in Wasser gelöst, nicht die geringste saure Reaction zeigte. Man muss jedoch nicht vergessen, dass das Pepsin bei einer erhöhten Temperatur von seinem Vermögen, die Verdauung zu begünstigen, verliert, obgleich es in seiner chemischen Zusammensetzung hierdurch nicht verändert wird. Die Analysen zeigten, dass das reine Pepsin vom Albumin verschieden ist:

C	57,896	57,585	57,675
H	5,686	5,651	5,632
N	21,088		
O	15,330		

Das reine Pepsin ist von einer gelblich-weissen Farbe, löslich in Wasser, hat einen eigenthümlichen animalischen Geruch, einen widerlichen Geschmack und wird an der Luft nicht feucht. Die Verbindung des Pepsins mit der Salzsäure und sein Verhalten gegen die Alkalien ist schon von Wasmann beschrieben worden.

Um die Verbindung des Pepsins mit der Salpetersäure darzustellen, schlug V. das Pepsin aus seiner Auflösung in Wasser durch salpetersaures Quecksilberoxydul nieder. Nachdem der Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt worden war, wurde das Pepsin mit Alkohol niedergeschlagen, in der Form eines gelblichen Pulvers. Dieses Pulver hat eine schwach saure Reaction, und unterscheidet sich von reinem und essigsaurem Pepsin durch einen eigenthümlichen starken Geruch, wenn es in Wasser gelöst ist, und dadurch, dass es an der Luft feucht wird und völlig zerfliesst.

Es ist bekannt, dass Salzsäure, fast zum Sieden erhitzt, das Albumin ungefähr auf dieselbe Weise löst als das Pepsin bei einer Temperatur von 25° C. Die Einwirkung des Pepsins scheint daher der einer höhern Temperatur analog zu sein, welche natürlicher Weise im Magen sich nicht vorfinden kann. Die Säure ist demnach das Lösungsmittel der Nahrungsmittel, während das Pepsin nur dazu dient, die vorher unlöslichen Substanzen in den lösbaren Zustand überzuführen, wie diess schon Berzelius angenommen hat.

Folgender Versuch scheint diese Ansicht zu unterstützen: 2 Gran Pepsin, in verdünnter Salzsäure gelöst, wurden mit einigen Stücken gekochtem Rindfleisch zusammengebracht bei einer Temperatur von 28° C. Nach Verlauf einiger Stunden wurde das Fleisch durchsichtig an den Rändern, und bald darauf war es völlig gelöst. Man brachte neue Stücken Fleisch hinzu, bis die letzten Stücken ungelöst blieben. Nachdem man die Masse mit Wasser behandelt hatte, fällte man mit essigsaurem Bleioxyd. Der N. wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Durch Alkohol schlug man 1,98 Gran Pepsin nieder, welches seine Eigenschaft, die Zersetzung zu bewirken, nicht verloren hatte. Die

Verminderung der Gewichtsmenge des angewandten Pepsins von 2 Gr. auf 1,98 ist so gering, dass man sie als Null ansehen kann.

V. hat versucht, das Pepsin aus dem menschlichen Magen auszuziehen. Zu diesem Zwecke behandelte er die Magen zweier im Hospital zu München Verstorbenen 36 Stunden nach dem Tode. Der Niederschlag, welcher sich mit essigsaurem Bleioxyd bildete, betrug bedeutend weniger als der aus einem Schweinsmagen erhaltene. Während man aus einem mit Wasser behandelten Schweinsmagen durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von 180 bis 200 Gran bekam, wog der Niederschlag aus zwei Menschenmagen nicht mehr als 27 bis 29 Gran. Dieser in Wasser vertheilte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die bis zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit trübte sich kaum mit Alkohol. Die Menge des aus zwei Menschenmagen ausgezogenen Pepsins war zu gering, um durch das Gewicht bestimmt zu werden. Ein einziger Schweinsmagen dagegen gab wenigstens 4 bis 5 Gran Pepsin. Es scheint demnach das Pepsin durch Krankheit der Menge nach verringert zu werden. Man kann auch entgegnen, dass in den Magen dieser beiden Menschen das Pepsin durch die Fäulniss zersetzt worden sei, aber V. hat zwei Schweinsmagen zwei Tage lang der Luft ausgesetzt und doch noch über 2 Gran Pepsin daraus gewonnen.

Das aus dem Magen eines Schafes ausgezogene Pepsin besass nur in einem schwachen Grade die Eigenschaft, die Verdauung zu begünstigen, es besass eine hellere Farbe und hatte nicht den eigenthümlichen Pepsingeruch. Das Wasser, welches auf einem frischen Schafsmagen zwei Tage gestanden hatte, gab mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher 124,93 Gran wog, mit 40,328 pCt. Bleioxyd. Alkohol schlug daraus 2,7 Gran Pepsin nieder. *(Journ. de Pharm. 1842. Oct. p. 273—279.)*

Ueber Pfeiffer's Prophylacticum gegen Syphilis, von Dr. Dieterich.

Bekanntlich hat der Stabsarzt Dr. Pfeiffer in Petersburg der Versammlung der Naturforscher in Mainz ein Mittel mitgetheilt, welches nach seinen vielfachen, an sich selbst und anderen Personen angestellten Impfungsversuchen ein vollkommenes Prophylacticum gegen die syphilitische Infection sein soll und dessen allgemeine Prüfung daher gewiss von äusserster Wichtigkeit ist.

Als Recept dazu hat Pfeiffer Folgendes angegeben:

℞. *Hydrarg. muriat. corros.* ʒjβ et gr. XII. *Ammon. muriat.* ʒβ. *tere in mortario lapideo cum Tinct. thujae occid.* q. s. *adde Tannini* ʒj. *cum Aq. fervid. in alio mortario agitando soluti, postea admisc. Calcariae chlorinicae* ℥jβ *Sap. natr. pur.* p. lib. j. *Tinct. thujae* ℥jj. *Aq. fervid.* ℥j-jj. *Ol. caryoph.* ʒβ *fiat. mass. saponis.*

Die Solution dieser Zusammensetzung bereitet man, indem man eine Unze derselben mit 2 *Ø.* lauen Wassers in einer Reibschale unter anhaltendem Reiben sorgfältig zusammenmischt. Mit dieser Seife soll sich nun der Mensch nach vollzogenem Beischlafe alle gegenseitig in Berührung gekommenen Genital-Theile gut abwaschen, und die Seife mehrere Minuten lang mit ihnen in Berührung lassen.

Die Zusammensetzung dieses Schutzmittels ist dem Verf. gleich beim ersten Blicke als ein chemisches Unding erschienen, wo namentlich während der Bereitung desselben ein Stoff den andern zersetzt. Deshalb hat er den Pharmaceuten A. Wimmer ersucht, die Seife zu bereiten, hierbei eine chemische Untersuchung vorzunehmen und dann sein Urtheil über jene genau abzugeben. Dieses lautet so:

„Nach obiger Vorschrift sollen Quecksilberchlorid u. Salmiak (Alembroth-Salz) in einem steinernen Mörser mit einer hinreichenden Menge Thuja-Tinctur abgerieben werden. Es entsteht nun die Frage, ob *Ordinarius* obige Quecksilberverbindung mit *Tinct. Thujae* blos fein abgerieben oder eine partielle Auflösung derselben wünscht, um so mehr, da eine grössere Quantität der *Tinct. Thujae* wegen ihres Gehaltes an Gallussäure zersetzend auf obige Verbindung einwirkt, indem das Quecksilberchlorid in der Art zersetzt wird, dass sich tanninsaures Quecksilberoxyd präcipitirt, während sich Salzsäure ausscheidet. Zu dieser Mischung soll nun eine in einem zweiten Mörser gemachte Auflösung von Tanninsäure mit heissem Wasser hinzugefügt werden. Hierdurch erfolgt eine vollständige Zersetzung obiger Quecksilber-Verbindung ganz auf oben angeführte Weise, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der grossen Quantität von Tanninsäure, letztere sich auch in der Auflösung befindet. Dadurch hätte man nun ein Gemenge von tanninsaurem Quecksilberoxyde, Salmiak, freier Tanninsäure und Salzsäure erhalten. Hierauf soll der Vorschrift gemäss Chlorkalk, Sodaseife, Thujatinctur, heisses Wasser und Nelkenöl zugesetzt, und mit diesem Durcheinander eine Seife fabricirt werden. Hier stellt es nun der Verf. obigen Seifen-Receptes der Geschicklichkeit des Apothekers anheim, diese vorhin aufgeführten Stoffe in einer ihren chemischen Eigenschaften entsprechenden Reihenfolge beizumischen, was bei der kräftigen gegenseitigen Zersetzung dieser Stoffe durchaus nicht unwichtig sein kann, indem eine veränderte Reihenfolge derselben zu verschiedenen Resultaten führen wird. Jedenfalls ist der Chlorkalk als solcher zwecklos, indem sich alles an den Kalk gebundene Chlor durch die bei der Mischung obiger Ingredienzen anzuwendende Wärme verflüchtigt, ohne Wärme aber durchaus keine vollkommen homogene Masse sich darstellen lässt.

Mengt man nun obige Arzneistoffe in der auf dem Recepte angegebenen Ordnung, indem man zuerst den Chlorkalk, dann die in heissem Wasser und Thujatinctur aufgelöste Seife und zuletzt das Nelkenöl hinzusetzt, so möchte die so verfertigte Seife der Hauptsache nach aus folgenden chemischen Verbindungen bestehen: Tanninsaures Quecksilberoxyd, tanninsaurer Kalk, salzsaurer Kalk, salzsaures Na-

von, Kalkseife, Sodaseife nebst Wasser, etwas Weingeist und Nelenöl. Salmiak kann sich aus dem Grunde nicht in der Mischung efinden, weil wegen der grossen Quantität des Chlorkalkes, der imer etwas kohlensauren Kalk enthält, der Salmiak in der Art zerstzt wird, dass sich das Ammoniak mit der Kohlensäure des Kalkes u kohlensaurem Ammoniak verbindet und durch die Wärme sich vollommen verflüchtigt, während die Salzsäure desselben mit dem Kalke ich zu salzsaurem Kalk vereinigt."

Uebrigens betrachtet Pfeiffer sein Mittel nicht blos als Prohylacticum, sondern auch als Curativum, erklärt es als das geeigetste Mittel zur Zerstörung der Käslage auf syphilitischen Geschwüren, und verlangt mit der oben genannten Solution auch Einspritzungen zur Heilung des Trippers zu machen. — Die ganze Quantität les Recepts giebt 24—30 nussgrosse Seifenkugeln; man thut gut, nur den vierten Theil auf einmal machen zu lassen und sich dann der Seife wie zum Rasiren mittels eines Haarpinsels zu bedienen. *(Neue med. chir. Zeitg.* 1843. *No.* 4.)

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von Wackenroder.

Die vom Verf. vorgeschlagene und 1841 in der Versammlung *deutscher* Naturforscher vorgetragne Darstellungsmethode des Solanins aus Kartoffelkeimen ist folgende: Die Keime werden (am besten nimmt man die im Anfange Juni gepflückten, zuweilen bis 3′ langen) nachdem sie in der Hand ein wenig zerbrochen worden, in eine grosse Schale gelegt, welche man ganz damit anfüllt. Sie werden mit einigen Kieselsteinen beschwert u. dann mit so viel angeäussertem Wasser übergossen, dass sie davon bedeckt sind. Dem Wasser wird vorher eine ziemlich grosse Menge von Schwefelsäure hinzugefügt, damit während der Maceration die Flüssigkeit eine stark saure Reaction behalte. Es ist auffallend, dass, um dieses zu erreichen, eine grössere Quantität von Säure nothwendig ist, als man erwarten sollte. Die Sättigung der Säure rührt aber nicht her von einem besonders grossen Gehalte von Ammoniak in den Keimen. Nach 12 bis 18stündiger kalter Maceration erscheinen die Keime mehr und weniger weich, je nachdem die ursprünglich saftreicher oder zäher gewesen. Sie werden nun mit den Händen ausgedrückt und weggeworfen. Der trübe saure Auszug wird unter Hinzufügung von etwas neuer Schwefelsäure noch zweimal auf neue Portionen der Keime gegossen und von denselben nach gleich langer Maceration eben so getrennt. Er ist nun trübe und ein wenig schleimig, und schmeckt mehr bitter, als sauer. Nachdem er einige Tage ruhig gestanden hat, ist er völlig klar geworden und kann nun durch weisse Leinwand mit Leichtigkeit filtrirt werden. Auch der Bodensatz kann zuletzt auf das Colatorium ge-

schüttet werden. Die filtrirte Flüssigkeit pflegt nur wenig braun gefärbt zu sein. Man versetzt sie mit pulverigem Kalkhydrat bis zu einem kleinen Uebermaasse. Sie färbt sich dabei blau, dann grünlich und roth und zuletzt braun, ganz so wie die mit überschüssigen Kalkwasser versetzte Lösung der Eichengerbsäure. Der Kalkniederschlag nimmt allmälig eine gelbliche Farbe an. Man trennt ihn nach etwa 24 St. durch ein Colatorium von Leinwand und trocknet ihn an warmer Luft vollkommen aus. In der Flüssigkeit ist kein Solanin mehr enthalten.

Der Kalkniederschlag hat eine graue oder auch eine gelblichweisse Farbe, wenn er eine grössere Menge von Gyps oder Kalkhydrat enthält, als eben nöthig ist. Derselbe wird zerrieben und mehrere Male mit Spiritus von 84% in einer grossen Digerirflasche ausgekocht. Der heiss filtrirte weingeistige Auszug war anfangs farblos und wurde erst bei den späteren Auskochungen schwach gelblich. Der erste und zweite Auszug waren so gesättigt mit Solanin, dass dieses zum grossen Theil schon auf dem Filtrum in Blättchen und Schuppen auskrystallisirte. Auch in dem durchgelaufenen Weingeiste begann sogleich eine copiöse Fällung stearinähnlicher Flocken. Nach gänzlichem Erkalten zeigten sich an den Wänden der Flasche krystallinische Häufchen, wie man sie aus einer weingeistigen Lösung des Sterins zuweilen entstehen sieht. Der abgesonderte Spiritus, so wie auch die späteren Auszüge des Kalkniederschlages, aus welchen sich in der Kälte kein Solanin mehr absetzte, wurden abdestillirt bis etwa zu ¼ des Volumens. Nach dem Erkalten war die rückständige gelbliche Flüssigkeit ganz und gar zu einem gelblichen, gallertartigen, ziemlich festen Kuchen, gleichwie Opodeldoc erstarrt. Dieses gelatinöse Solanin betrug augenscheinlich mehr, als das im krystallinischen Zustande erhaltene. Beim Austrocknen eines kleinen Theils desselben ging es in eine durchscheinende, hornartige, amorphe Masse über.

Otto bemühte sich vergebens, das gelatinöse Solanin in krystallinisches umzuwandeln, und Reuling empfahl dazu die Anwendung des Ammoniaks. W. glaubt, dass nicht blos die Gegenwart einer extractiven oder vielleicht fettigen Substanz Ursache der gallertartigen Beschaffenheit des Solanins sei, sondern dass das Solanin auch in zweierlei Aggregatzuständen auftreten könne, vielleicht in Folge eines verschiedenen Wassergehaltes.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten der *Magnesia carbonica* zu *Infusum Arnicae*. Apotheker Blell in Berlin beobachtete bei dem Zusatze von *Magnesia carbonica* zu einem *Infusum Florum Arnicae* eine eigenthümliche Farbenveränderung und theilt in dieser Beziehung Folgendes mit: „Es wurde am 30. September verschrieben: ℞ *Flor. Arnicae* ℈j, *infunde Aq. fervid. q. s., Colaturae* ℥iij *adde Pulv. Gummi Mimosae* ℥jjj, *Magnesiae carb. gr.* xij, *Syr. Althaeae* ℥vj. *M. D. S.*

Zufällig stand diese Arznei mehrere Stunden, bevor sie abgeholt wurde, und zeigte während dieser Zeit eine auffallende Farbenveränderung, indem die anfangs gelbliche Mischung nach und nach grün, anfangs hell, nachher ziemlich dunkel, wie ein Gemisch von Oliven- und Grasgrün wurde. — Das Infusum war von durchaus gutem Arnica-Blüthen, frei von allen Insectenlarven bereitet, und es kam daher darauf an, zu ermitteln, welches die Ursache dieser Farbenveränderung sei. — Das Gummi und der Althaeasaft waren, wie sich bald durch weitere Versuche zeigte, nicht die Veranlassung der Färbung, wohl aber trat dieselbe Erscheinung bei Behandlung des Arnica-Blumen-Aufgusses mit kohlensaurer Magnesia ein. Gebrannte Magnesia zeigte, jedoch erst nach längerer Zeit, dieselbe Färbung. Kohlensaures Kali bewirkte nur eine dunkle Färbung des gelbgefärbten Aufgusses, Ammoniakflüssigkeit ebenfalls, Kalkwasser bewirkte Trübung und gelbweissen Niederschlag, essigsaures Blei erzeugte einen gelbweissen Niederschlag, schwefelsaures Kupfer eine gelbgrüne Trübung." (*Medicin. Zeitg.* 1843. *No.* 9.)

Analyse der Ameisenlarven. Jahn fand in 100 Th. der sogenannten Ameiseneier: 12,5 gelbes, flüssiges, eigenthümlich riechendes, schwer verseifbares Fett; 11,00 Albumin mit etwas Faserstoff, 16,25 alkoholisches Extract (Extractivstoff, Leim, Milchs., milchs. und phosphors. Natron), 6,2 Wasserextract (Leim mit wenig phosphors. Natron, Chlornatrium, phosphors. und kohlens. Kalk), 54,05 thierische Faser und Zellgewebe (worin 4,84 Asche aus Chlorkalium, phosphors. und kohlens. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde). (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 46—58.)

Liq. ferri oxyd. acetici ist nach R. Brandes' Versuchen auch als Gegengift gegen arsenige und Arsensäure anwendbar und zwar fällt das Mittel die Säuren des Arsens vollständig auch aus ihren Salzen. Eine Unze *Liq. ferri oxyd. acetici*, nach Duflos bereitet, zersetzt 4 Unzen Fowler'scher Solution vollständig. Die Fällung geschieht um so sicherer, wenn man dem *Liq. ferri acet.* etwas Eisenoxydhydrat zusetzt. (*Arch. der Pharm. XXXIII.* p. 69—73.)

Gratiola officinalis: Rabenhorst hat einige Male bemerkt, dass Apotheker statt der *Gratiola* die *Veronica scutellata* gesammelt hatten, die allerdings im Frühjahre Aehnlichkeit damit hat. In jedem Falle wird aber die Beobachtung der Blätter, welche bei *Gratiola* regelmässig und deutlich mit nach vorn gerichteten Sägezähnen versehen und gelbgrün, bei *Ver. scutell.* aber undeutlicher und unregelmässiger gezahnt und schmutziggrün gefärbt sind, ausreichen, oder auch die genauere Beobachtung des Blüthenstandes bei *Gratiola* einzeln in den Blattwinkeln, bei *Ver. scutellata* in winkelständigen Träubchen) und der Form und Grösse der Blumenkrone (die bei *Grat.* röhrig zweilippig, bei *Ver. scut.* vierblättrig und viel kleiner ist). (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 75—77.)

Picrotoxin. Das Picrotoxin is bisher allgemein für stickstofffrei gehalten worden. Francis hat nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,75 bis 1,3 p. c. Stickstoff darin gefunden. C u. H wurden übereinstimmend mit Regnault's Analyse gefunden. Der Verf. ist ebenfalls der Ansicht, dass Reinsch's Einwürfe gegen die erwähnte Methode der Stickstoffbestimmung ungegründet sind. (*Chem. Gaz. No.* 6.)

Eisenwasserstoff. Versuche mit der Marsh'schen Methode gaben Dupasquier zu Beobachtungen über diese Verbindung Veranlassung, welche sich allemal bildet, wenn Eisen mit Wasserstoff in *statu nascenti* zusammenkommt. Sie entwickelt sich daher auch bei Entwicklung von Wasserstoffgas aus Eisen und Schwefelsäure. Das Gas brennt mit einer am Umkreise gelben, in der Mitte grünen Farbe und hinterlässt dabei rostfarbige, häufig irisirend metallglänzende Flocken von Eisenoxyd, wie man sich leicht durch nähere Untersuchung der Flocken überzeugt. Von Kalilauge wird das Gas nicht zersetzt, dagegen von Chlor, Brom, Jod; Silber-, Gold- und Quecksilbersalze werden dadurch reducirt. Quecksilberchlorid giebt damit einen weissen Niederschlag und zersetzt es vollständig. — Wendet man Stahl statt Eisen an, so ist die Flamme des entwickelten Gases nicht mehr grün, der Geruch empyreumatisch; das Gas fällt Quecksilberchlorid nicht mehr, kurz es verhält sich nicht als Eisen-, sondern als Kohlenwasserstoff. — Das Eisen verbindet sich so gern mit dem Wasserstoffe, dass es bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenik sogar die Bildung von Arsenikwasserstoff bis zu gewissem Grade hindert. — Dass man also zur Gasentwicklung im Marsh'schen Apparate nie das Eisen dem Zink substituiren darf, ist klar. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. p.* 511.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Annonce.

Marsh'sche Apparate verbesserter Art, wie sie von der Königl. Preussischen wissenschaftlichen Deputation für das Medicinal-Wesen zu Berlin neu construirt und von derselben, in der von dem Verein für Heilkunde in Preussen herausgegebenen medicinischen Zeitung No. 1 1843, zu Prüfungen auf Arsen vorgeschlagen sind, liefert accurat und fein gearbeitet, mit specieller Gebrauchs-Anweisung versehen, die Handlung mit pharmaceutischen, chemischen und physikalischen Apparaten u. s. w. von

Eduard Gressler zu ***Erfurt.***

So eben ist erschienen:

Wagner, Rud. (Prof. in Göttingen), Lehrbuch der Physiologie für Vorlesungen und zum Selbstunterrichte und mit vorzüglicher Rücksicht auf das Bedürfniss der Aerzte. Erste Abtheilung. Enthaltend die specielle Geschichte der Lebensprocesse. Zweite verbesserte Auflage. gr. 8. 3 Rt. 18 Ngr.

Noch vor Ostern verlässt die Presse:

Weinlig, Alb., Grundzüge der mechanischen Naturlehre, für Handels- und Gewerbschulen. gr. 8. Mit circa 60 Holzschnitten.

Leipzig, Januar 1843.

Leopold Voss.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

2. März 1843. № 12.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Darstellung u. Eigenschaften des Solanins, von WACKENRODER (Schluss). — Ueber die Eisensäure, von WACKENRODER. — Chemische Untersuchung der Menschenhaare, von van LAER. — Zusammensetzung des Badeschwammes, nach POSSELT.

KL. MITTH. Rochen-Leberthran. — Farbloser Phosphor. — Kyanol und Pseuderythrin. — Künstliche Hefe. — Neue Platinverbindung des Cyans.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von WACKENRODER (Schluss).

Das Solanin, welches beim Filtriren des heissen weingeistigen Auszuges aus dem Kalkniederschlage schon auf dem Filtrum auskrystallisirt war und dieses grösstentheils anfüllte, bildete nach dem Trocknen krystallinische Blättchen und Schuppen. Einer Beimengung von Kalk wegen wurde es aufs Neue in kochendem Weingeist von 84% aufgelöst. Beim Erkalten des Weingeistes schied sich ein Theil des Solanins als ein vollkommen weisses, nach dem Trocknen schuppig-krystallinisches Pulver ab. Unter dem Mikroskop erschien dasselbe als ein Haufwerk von losen, mehr und weniger deutlichen, aber zerbrochenen platten Prismen, gerade so wie das von OTTO dargestellte Solanin, das W. seiner gefälligen Mittheilung verdankt. An diesen Krystallen zeigen sich aber immer kleine Punkte. Man kann nicht umhin, dieses krystallisirte Solanin für das ganz reine Alkaloid anzusehen, dessen chemisches Verhalten als Norm gelten muss. Ausgezeichnet ist sein Verhalten zu festem Jod oder Jodwasser, welche die Auflösung des Solanins in einer S. intensiv braun oder braungelb färben. Kaum weniger charakteristisch ist die Färbung des Schwefelsäurehydrats durch das Solanin; die rothgelbe Auflösung wird beim Stehen purpurviolett, dann braun und zuletzt unter Abscheidung eines braunen Pulvers wieder farblos. Von concentrirter Salpetersäure wird das Solanin zwar farblos aufgelöst; beim Stehen an der Luft färbt sich aber die Auflösung rosenroth und zuletzt bräunlich. —

Eisenwasserstoff. Versuche mit der Marsh'schen Methode gaben Dupasquier zu Beobachtungen über diese Verbindung Veranlassung, welche sich allemal bildet, wenn Eisen mit Wasserstoff in statu nascenti zusammenkommt. Sie entwickelt sich daher auch bei Entwicklung von Wasserstoffgas aus Eisen und Schwefelsäure. Das Gas brennt mit einer am Umkreise gelben, in der Mitte grünen Farbe und hinterlässt dabei rostfarbige, häufig irisirend metallglänzende Flecken von Eisenoxyd, wie man sich leicht durch nähmere Untersuchung der Flecken überzeugt. Von Kalilauge wird das Gas nicht zersetzt, dagegen von Chlor, Brom, Jod; Silber-, Gold- und Quecksilbersalze werden dadurch reducirt. Quecksilberchlorid giebt damit einen weissen Niederschlag und zersetzt es vollständig. — Wendet man Stahl statt Eisen an, so ist die Flamme des entwickelten Gases nicht mehr grün, der Geruch empyreumatisch; das Gas fällt Quecksilberchlorid nicht mehr, kurz es verhält sich nicht als Eisen-, sondern als Kohlenwasserstoff. — Das Eisen verbindet sich so gern mit dem Wasserstoffe, dass es bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenik sogar die Bildung von Arsenikwasserstoff bis zu gewissem Grade hindert. — Dass man also zur Gasentwicklung im Marsh'schen Apparate nie das Eisen dem Zink substituiren darf, ist klar. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. p.* 511.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Annonce.

Marsh'sche Apparate verbesserter Art, wie sie von der Königl. Preussischen wissenschaftlichen Deputation für das Medicinal-Wesen zu Berlin neu construirt und von derselben, in der von dem Vereine für Heilkunde in Preussen herausgegebenen medicinischen Zeitung No. 1. 1843, zu Prüfungen auf Arsen vorgeschlagen sind, liefert accurat und fein gearbeitet, mit specieller Gebrauchs-Anweisung versehen,
die Handlung mit pharmaceutischen, chemischen und physikalischen Apparaten u. s. w. von
***Eduard Gressler* zu *Erfurt*.**

So eben ist erschienen:

***Wagner*, Rud.** (Prof. in Göttingen), Lehrbuch der Physiologie für Vorlesungen und zum Selbstunterrichte und mit vorzüglicher Rücksicht auf das Bedürfniss der Aerzte. Erste Abtheilung. Enthaltend die specielle Geschichte der Lebensprocesse. Zweite verbesserte Auflage. gr. 8. 3 Rt. 18 Ngr.

Noch vor Ostern verlässt die Presse:

***Weintig*, Alb.**, Grundzüge der mechanischen N[illegible] und Gewerbschulen. gr. 8. Mit circa 60 Holzs[illegible]
Leipzig, Januar 1843.

Verlag von Leopold Voss [illegible]

Pharmaceutisches

Central Blatt.

22. März 1843. № 12.

Redaction: Dr. A. Weinig.

INHALT. Ueber Darstellung u. Eigenschaften des Solanins, von Wackenroder (Schluss). — Ueber die Kinasäure, von Wackenroder. — Chemische Untersuchung der Menschenhaare, von van Laer. — Zusammensetzung des Badeschwammes, nach Pesselt.

KL. MITTH. Rochen-Leberthran. — Farbloser Phosphor. — Kymol und Pseuderythrin. — Künstliche Hefe. — Neue Pflanzenverbindung des Cyans.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von Wackenroder (Schluss).

Das Solanin, welches beim Filtriren des heissen weingeistigen Auszuges aus dem Kalkniederschlage schon auf dem Filtrum amorph krystallisirt war und dieses grösstentheils ausfüllte, bildete nach dem Trocknen krystallinische Blättchen und Schuppen. Einer Beimengung von Kalk wegen wurde es aufs Neue in kochendem Weingeist von 56° aufgelöst. Beim Erkalten des Weingeistes schied sich ein Theil des Solanins als ein vollkommen weisses, nach dem Trocknen schuppiges krystallinisches Pulver ab. Unter dem Mikroskop erschien dasselbe als ein Haufwerk von losen, mehr und weniger deutlichen, aber zerbrochenen platten Prismen, gerade so wie das von Otto dargestellte Solanin, das W. seiner gefälligen Mittheilung verdankt. An diesen Krystallen zeigen sich aber immer kleine Punkte. Man kann nicht umhin, dieses krystallisirte Solanin für das ganz reine Alkaloid anzusehen, dessen chemisches Verhalten als Norm gelten muss. Aus-
ist sein Verhalten zu festem Jod oder Jodwasser, welche
g des Solanins in einer S. intensiv braun oder braun-
n. Kaum weniger charakteristisch ist die Färbung des
rehydrats durch das Solanin; die rothgelbe Auflösung wird
purparviolett, dann braun und zuletzt unter Abscheidung
en Pulvers wieder farblos. Von concentrirter Salpetersäure
Solanin zwar farblos aufgelöst; beim Stehen an der
aber die Auflösung rosenroth und zuletzt bräunli
ung.

Der Weingeist, aus welchem sich dieses krystallisirte Solanin ausgeschieden hatte, hinterliess bei der Destillation das aufgelöst gebliebene Alkaloid nur im gelatinösen Zustande. Nach dem Austrocknen auf einem Filtrum erschien es als eine schwach gelbliche, harte, jedoch spröde, gummiartige, völlig amorphe Masse, die sich in ihrem chemischen Verhalten durchaus nicht von dem krystallisirten Solanin unterschied.

Das Solanin, welches sich aus dem heissen weingeistigen Auszuge des Solanin-Kalks beim Erkalten in Flocken reichlich abgeschieden hatte, erschien nach dem Auswaschen mit kaltem Weingeiste und völligem Austrocknen unter dem Recipienten der Luftpumpe als eine kreideweisse, an einzelnen Stellen nur schwach gelbliche, erdige und völlig amorphe Substanz. Beim Zerreiben zeigte es einen geringen Widerstand und gab ein lockeres, weisses Pulver. Bis auf eine sehr geringe Spur eines färbenden Stoffes konnte man keinen chemischen Unterschied zwischen diesem Solanin und dem krystallisirten wahrnehmen.

Das nach Entfernung des Weingeistes opodeldocartig hinterbliebene Solanin war nur wenig gelblich gefärbt. Um es vollständig zu reinigen und zugleich in den krystallinischen Zustand zu versetzen, wurde es abermals mit Weingeist von 84% erhitzt. Indessen erfolgte die Auflösung nur schwierig, offenbar deswegen, weil das Hydratwasser die Löslichkeit des Solanins in dem Weingeiste verringerte. Die gelbliche Lösung sonderte jedoch beim Abkühlen eine gute Menge gelatinösen Solanins ab, welches nach Auspressen zwischen Fliesspapier an der Luft zu einer hellgrauen, fast völlig durchsichtigen gummiartigen, mit weissen krystallinischen Punkten bedeckten Masse eintrocknete. Unter dem Mikroskope erschienen diese Punkte als eine Anhäufung unvollkommener Krystalle. Das in dem Weingeiste aufgelöst gebliebene Solanin wurde durch Zusatz eines gleichen Volumen Wassers grosstentheils in weissen voluminösen Flocken abgeschieden, welche aber bei sehr langsamem Austrocknen auf einem Filtrum in eine gelbliche, durchscheinende, spröde und hornartige Masse von ebenem, etwas splitterigem Bruch übergingen. Als nun endlich die übrig gebliebene wässrig-weingeistige Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt wurde, so bedeckte sie sich mit einer schwach bräunlichgelb gefärbten Haut, welche nach der Absonderung einzelne ziemlich grosse Schuppen des Solanins darstellte, an denen durchaus keine Krystallisation zu entdecken war. In der gelblichen Flüssigkeit blieb jedoch noch eine beachtenswerthe Menge des Alkaloids zurück.

Man ersieht hieraus, dass das opodeldocartige, noch etwas gelblich gefärbte, und folglich nicht vollkommen reine Solanin durch blosse Behandlung mit Weingeist zwar grösstentheils nur amorphes zum Theil aber auch krystallinisches Solanin liefern kann. Demnach wurden noch einige andere ähnliche Versuche mit dem trockenen gummiartigen und hellgrauen Solanin, dessen vorhin Erwähnung geschehen, angestellt. Als dasselbe mit Weingeist von 84% gekocht

wurde, löste es sich nur sehr schwierig und erst bei wiederholtem Kochen darin auf. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten ziemlich viel Flocken aus, welche, auf einem Filtrum eingetrocknet, unter dem Mikroskope als eine pulverig-krystallinische, mit einzelnen platten Prismen durchsetzte Massesich darstellten. Wurde aber ein Tropfen der Lösung auf einer Glastafel verdunstet, so zeigte der hinterbleibende Fleck nur eine dichte, meistens lineare Ablagerung weisser Körner und keine Krystalle. Hieraus folgt also abermals, dass die krystallinische Beschaffenheit des Solanins, wenn nicht lediglich, doch zum Theil abhänge von der Art der Abscheidung desselben aus seiner weingeistigen Lösung. Sie kann daher für sich nicht als nothwendige Bedingung eines reinen Solanins betrachtet werden, eben so wenig, wie dieses bei der Catechusäure z. B. der Fall ist. Gleich dieser Säure vereinigt sich auch das amorphe Solanin mit Wasser zu einem wirklichen oder nur scheinbaren Hydrat. Digerirt man das gummi- oder hornartige Solanin mit Wasser, so zergeht es allmälig zu einer weissen, milchigen, beim Reiben stark schäumenden Flüssigkeit. Wird das trockene gummiartige Solanin mit Weingeist von 84% gekocht, so löst sich nur wenig davon auf, und scheidet sich beim Erkalten des Weingeistes theils in Körnern, theils in Flokken ab, welche nach dem Trocknen auf einem Filtrum eine krystallinische Beschaffenheit, selbst einzelne platte Prismen zeigen können. Als das ungelöst gebliebene Solanin wieder in Schwefelsäure aufgelöst, durch Kalk gefällt und nun in heissem Weingeist gelöst wurde, so schied sich beim Erkalten eine gleichsam krystallinische Gallerte ab. Etwas von dieser Gallerte auf einer Glastafel eingetrocknet, hinterliess ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erschien. Ein anderer Theil der Gallerte wurde mit 90% Alkohol geschüttelt. Die geringe Löslichkeit des Solanins in so starkem Alkohol veranlasste nur die bessere Absonderung der Gallerte, welche nun zu Häuten und Körnern eintrocknete.

Aehnliche Versuche zur Umwandlung des amorphen Solanins in krystallinisches durch blosse Behandlung mit Weingeist wurden auch mit dem gelblichen amorphen Solanin vorgenommen. Hierbei ergab sich aber, dass der anhängende gelbe Farbstoff allerdings die Krystallisation grösstentheils oder ganz verhindere. Man kann diesen Farbstoff theils durch Behandlung der Gelatina mit ammoniakalischem Weingeiste, theils, und noch besser durch Kalk entfernen. Das letztere Verfahren ist auch fast nur allein möglich, wenn die Gelatina einmal eingetrocknet ist. Nach der Auflösung des Solanins in verdünnter Schwefelsäure fügt man Kalkhydrat in nicht allzu grosser Menge hinzu. Das Solanin wird wieder vollständig gefällt. Der getrocknete Kalk giebt mit heissem Weingeiste von 84% wenigstens bei der ersten Auskochung eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich das Solanin entweder in Flocken abscheidet, die nach dem Trocknen krystallisch erscheinen, oder als Gallerte, die beim Trocknen pulverig wird. Die späteren Auskochungen mit Weingeist pflegen eine gelbliche Flüssigkeit zu geben, aus denen man nur amorphes Solanin erhält.

Endlich wurden die Versuche noch darauf gerichtet, das reine krystallinische Solanin durch blosses Auflösen in Weingeist in amorphes zu verwandeln. In der That, als das reine weisse pulverige Solanin, welches unter dem Mikroskope aus zerbrochenen platten Prismen bestehend sich darstellt, in heissem Weingeiste aufgelöst wurde, so konnte nur ein sehr kleiner Theil desselben wieder krystallinisch erhalten werden. Der grösste Theil erschien gallertartig, besonders nach langsamer Verdampfung des Weingeistes.

Eine besondere Erwähnung verdient noch die Neigung des Solanins, sich in feinen, auch bei starker Vergrösserung amorph erscheinenden Körnern abzuscheiden. Nicht blos zeigen sie sich in dem gallertartigen Rückstande bei dem Verdunsten der weingeistigen Lösung des Solanins auf einer Glastafel, sondern auch an den prismatischen Krystallen unter dem Mikroskop, bald mehr, bald weniger häufig. Von einer fremdartigen Substanz schienen sie nicht herzurühren. Der wenn gleich schwache, unangenehme, nauseose Geruch, welchen das Solanin, besonders das nicht ganz weisse, beim Auflösen in Schwefelsäure, so wie auch beim Kochen mit Weingeist zeigt, dürfte indessen dem Alkaloide nicht eigenthümlich sein. (*Arch. d. Pharm. XXXIII. p.* 59—68.)

Ueber die Eisensäure, von Wackenroder.

Die neuerdings von Trommsdorff empfohlene Abänderung der Frémy'schen Darstellungsmethode für die Eisensäure besteht bekanntlich in dem angemessenen Erhitzen eines vorbereiteten innigen Gemenges von Eisenfeile und Salpeter in einem Schmelztiegel. Nach mehreren in W's Laboratorio angestellten Versuchen ist es jedoch nicht ganz leicht, den rechten Temperaturgrad hierbei zu treffen. Ist der Tiegel zu heiss, so schmilzt der Salpeter, und dann wird auch bei noch so starker Erhitzung keine Verpuffung bewirkt. In solchem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die Masse in einen eisernen Mörser auszugiessen und sie alsdann in den aufs Neue erhitzten Tiegel wieder einzutragen.

Am besten gelingt die Darstellung, wenn ein grosser Schmelztiegel von 1 bis 1½ *Cl.* Wasser Raumesinhalt so stark erhitzt wird, dass derselbe am Boden und ein Paar Zoll über demselben schwach, aber deutlich rothglüht. Auf diese Weise bekommt der Tiegel gerade die Temperatur, welche zur Verpuffung nothwendig ist. Man wirft alsdann ein inniges Gemenge von 12 Grm. getrocknetem Salpeter und 6 Grm. feinstem Eisenpulver auf einmal mitten in den Tiegel hinein, oder noch besser ein wenig auf die Seite, so dass der Salpeter nicht in den Fluss kommt. Zuweilen vergehen einige Secunden, ehe die Reaction beginnt. So wie sie aber eintritt, schwillt die Masse an, wird rothglühend und verpufft lebhaft, aber ohne Gefahr, ziemlich so, wie Gemenge von Schwefelantimon und Salpeter. Der ent-

weichende weisse Dampf kann wohl in nichts anderem, als in Kali bestehen. Während des Verpuffens, oder doch gleich nachher, hebt man den Tiegel aus dem Feuer, nimmt die etwas weiche, bröcklige Masse mit einem eisernen Löffel heraus und zerreibt sie in einem Mörser. Das gröbliche, grünlich-graue Pulver muss schnell in ein gut schliessendes Glas eingetragen werden. Es wird an der Luft sehr bald feucht und dadurch zersetzt. Beim Uebergiessen mit Wasser löst sich ein Theil mit dunkel kirschrother, bei Verdünnung mit amethystrother Farbe auf. Allein schon nach einigen Augenblikken zersetzt sich die Eisensäure, es scheidet sich rothgelbes Eisenoxyd, (vielleicht ein Superoxyd) ab, und die Flüssigkeit entfärbt sich. Diese Entfärbung scheint nur durch die salpetrige Säure, welche in der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit enthalten ist, bewirkt zu werden. Frémy hat schon angegeben, dass man Verbindungen der Eisensäure mit den Basen auch auf nassem Wege erhalten könne. Dobbereiner hat schon bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Braunschweig bei Gelegenheit der Mittheilung von Poggendorff über das Entstehen der Eisensäure beim Hindurchströmen des galvanischen Stromes durch gewisses, in Kalilösung hängendes Gusseisen, bemerkt, dass es ihm gelungen sei, die Eisensäure hervorzubringen mittels Chlors, welches er einwirken liess auf eine Kalilösung, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt war. W. hat gefunden, dass, wenn etwa 5 Gran frischgefälltes, gut ausgewaschenes und zwischen Fliesspapier gepresstes Eisenoxydhydrat in einer Lösung von 10 Grm. Kalihydrat in 16 Grm. Wasser suspendirt und alsdann Chlorgas rasch hindurch geleitet wird, sich das Eisenoxyd nach einigen Minuten unter Erwärmung der Flüssigkeit vollkommen auflöst. Ist die Kalilösung mehr verdünnt, oder die Menge des Eisenoxyds bedeutend grösser, so bleibt die Flüssigkeit farblos.

Die Lösung des eisensauren Kalis hat eine dunkelkirschrothe Farbe, und ist in Masse ganz undurchsichtig. Es scheidet sich aus derselben bald etwas chlorsaures Kali ab, darum verdünnt man sie zweckmässig mit einem gleichen Volum Wasser. Sie hält sich alsdann unverändert, selbst beim Stehen an der Luft, und ist daher zu chemischen Versuchen geeigneter, als die Lösung der geglühten Masse. Berücksichtigung verdient der Umstand, dass gewöhnlich in dem kaustischen Kali Kohlensäure enthalten ist, die aus der kirschrothen Flüssigkeit erst allmälig entweicht und die Stöpsel der Gläser herauswerfen kann. Uebrigens verhält sich diese Lösung im Wesentlichen ganz so, wie die Lösung des durch Glühen hervorgebrachten eisensauren Kalis. Nur darin unterscheidet sie sich, dass sie mit reinem Wasser sehr stark verdünnt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung bleibt viele Tage lang schön amethystroth und ganz so wie die Lösung des übermangansauren Kalis gefärbt.

Beide Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium sogleich dunkelgrün gefärbt von Schwefeleisen, dessen Zusammensetzung vielleicht der Eisensäure entspricht. Von Säuren werden sie sogleich entfärbt, indem Eisenoxyd oder Oxydul-

salze entstehen. Alle Metallsalze, so wie auch Alaun, entfärben ebenfalls die Lösungen sogleich, indem mit den Basen der Metallsalze zugleich Eisenoxyd niederfällt. Wenn man eine nur bis zur vollständigen Zersetzung reichende Menge von Eisenchlorid oder Kupfervitriol der chlorhaltigen Auflösung hinzufügt, so bleibt jedoch die geklärte Flüssigkeit mehrere Tage lang pfirsichblüthroth gefärbt. Chlorcalcium und Bittersalz geben rosenrothe Niederschläge von eisensauren Salzen, die sich aber fast augenblicklich wieder zersetzen. Die Eisensäure scheint keine festen Verbindungen mit dem Kalk und der Talkerde geben zu können, wenigstens nicht in Begleitung von chlorigsauren oder salpetrigsaurem Alkali. Dahingegen bringt Chlorbaryum einen permanenten cochenillrothen Niederschlag hervor in beiden Auflösungen. Salmiak, kohlensaures Ammoniak und Kaliumeisencyanür entfärben die kirschrothen Lösungen momentan. Eben so, aber nur langsamer entfärbend wirken Aetzammoniak und Weingeist. Die Lösung des durch Glühen dargestellten eisensauren Kalis wird auch durch kohlensaures Natron und durch Chlornatrium langsam zersetzt, während dieses bei der chlorhaltigen Flüssigkeit nicht der Fall ist. Da schon das Verdünnen der beiden Lösungen mit reinem Wasser von gleichem Erfolge begleitet ist, so kann das Verhalten dieser beiden Reagentien nicht auffallen. Jedoch wird die Farbe der letzteren Flüssigkeit durch Chlornatrium mehr ins Rothe, durch das kohlensaure Natron mehr ins Blaue übergeführt. Ein Zusatz von letzterem Salze vermehrt die Beständigkeit der Eisensäure. Die Lösungen der eisensauren Alkalien mit Ueberschuss an Alkali können recht wohl durch Papier filtrirt werden, ohne dass die Zersetzbarkeit der Eisensäure dadurch auffallend vermehrt würde.

Der eisensaure Baryt scheint keinerlei Veränderung zu erleiden beim Auswaschen und Trocknen an der Luft. Er enthält aber gewöhnlich Kohlensäure. Indessen wird es nicht sehr schwierig sein, die Einmengung dieser Säure zu vermeiden, oder sie doch bei der Analyse des genannten Salzes in Anschlag zu bringen. Das getrocknete Barytsalz wurde bisher nur von ziegelrother oder rosenrother Farbe erhalten. In der Glasröhre erhitzt, entfärbt es sich sogleich. Von der Salpetersäure wird es sofort klar und farblos aufgelöst unter Entweichung von Kohlensäure, die ohne Zweifel mit Sauerstoffgas gemengt ist. Merkwürdig ist es, dass das Salz von verdünnter Schwefelsäure, wenigstens nicht in der Kälte sogleich zersetzt wird, sondern blassroth gefärbt bleibt.

Kupferoxydhydrat einer solchen Einwirkung ausgesetzt, schien unverändert zu bleiben. Es entstand zuletzt eine grünliche kupferhaltige Flüssigkeit mit einem bläulich-grünen Bodensatze.

Nickeloxydhydrat verwandelte sich nur in Superoxyd, die Flüssigkeit blieb farblos.

Wird Manganoxydhydrat oder auch pulveriges kohlensaures Manganoxydul mit einer starken Kalilösung aus 1 Th. kaustischem Kali und 4 Th. Wasser übergossen und Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet, so entsteht eine schön rothe Lösung von übermangansaurem

Kali. Indessen wird die Uebermangansäure unter diesen Umständen nicht so leicht und immer langsamer gebildet, als die Eisensäure. Das kohlensaure Manganoxydul scheint sich besser dazu zu eignen, als das Oxydhydrat. Bei starker Concentration der Kalilösung erfolgt ebenfalls weniger leicht eine rothe Färbung der Flüssigkeit. Selbst sehr verdünnte Lösungen färben sich allmälig roth, sobald nur ein Ueberschuss von Kali übrig bleibt. (*Ann. der Ph. XXXIII. p.* 41—46.)

Chemische Untersuchung der Menschenhaare, von van Laer.

Zu folgenden, in Mulder's Laboratorium angestellten Versuchen wurden dunkelblonde, von Pomade und ätherischen Oelen, auch eingemengten grauen Haaren freie, im Mittel einen Fuss lange und daher an den Enden schon etwas hellere Haare verwendet. Man weichte sie einige Stunden in Wasser ein, wusch sie in einem Siebe mit W., spülte sie dann mit dest. W. ab, trocknete sie bei 50—60° C. und zerschnitt sie in zolllange Stücke.

Mit kochendem Aether bis zur Erschöpfung behandelt veränderten sie ihr Ansehen nicht; die trübe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende, mit der Zeit einige Flocken absetzende Lösung hinterliess beim Verdunsten einen wässrigen Rückstand mit aufschwimmenden Oeltropfen und zu Boden fallenden grauen Flocken; man verdampfte vollends zur Trockne, behandelte den Rückstand wieder mit kochendem Aether und filtrirte heiss. Dabei blieben die grauen Flokken zurück. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein weisses festes Fett (*A*) ab, und ein ganz ähnliches (*B*) bei weiterer Concentration. Als man die Lösung nun auf — 12° abkühlte, entstand eine neue Abscheidung (*C*) eines festen, krystallinischen, auch nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol noch gelb gefärbten Fettes. Die rückständige Lösung wurde verdampft.

Durch achtmalige Behandlung der mit Aether erschöpften Haare mit kochendem Alkohol von 0,878 erhielt man anfangs nach Schwefelwasserstoff riechende Auszüge, welche beim Abdestilliren im Wasserbade wieder graue Flocken und ein rothbraunes butterartiges Fett hinterliessen. Letzteres wurde wieder in Alkohol gelöst und schied bei — 7° ein durch wiederholte Auflösung ganz weiss werdendes festes Fett (*D*) ab; bei weiterer Abkühlung trat noch eine ähnliche Abscheidung (*E*) ein. Die rückständige Lösung wurde dann verdampft, der Rückstand mit dem aus dem Aether zuletzt erhaltenen vereinigt und die Masse mit Terpentinöl behandelt; dabei blieb ein rothbrauner Extractivstoff zurück, während ein öliges Fett in Auflösung ging, das man durch Abdestilliren des Terpentinöls mit Wasser wieder erhielt.

Von den genannten Bestandtheilen waren die grauen Flocken, welche ohne zu schmelzen mit Hinterlassung einer weissen Asche verbrannten, nur abgelöste Haarschüppchen und mechanisch beigemengte

Unreinigkeiten. — Unter den festen Fetten schmolz *A* bei 49°, war körnig, nicht glänzend, etwas fettig anzufühlen, gut löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol, gut löslich in heissem Aether, aber beim Erkalten sich aus diesem nicht abscheidend. Mit Metallsalzen entstanden keine Niederschläge, wohl aber fällte Wasser die ätherische und alkoholische Lösung. Die Lösungen reagirten nicht sauer. Kalilauge gab eine Auflösung, aus welcher Salzs. Margarinsäure abschied. Also Margarin. — *B* schmolz bei 60°, löste sich in warmem Alkohol leicht zu einer sauer reagirenden, durch Metallsalze fällbaren Lösung, wenig in kaltem Alkohol, besser in kaltem Aether; also Margarinsäure. *C* verhielt sich als ein bei 52° schmelzendes Gemenge von Margarins. und Margarin und *D* als ein bei 30° schmelzendes Gemenge von Margarinsäure und Elain. — *E* war braun gefärbt und enthielt noch Extractivstoff. — Das vom Extractivstoffe getrennte flüssige Oel verhielt sich wie ein margarinhaltiges Elain. Beim Verdampfen riecht es stark nach Haaren und säuerlich, enthält also vielleicht eine flüchtige Fettsäure. Der Extractivstoff war roth gefärbt, in W. beim Kochen z. Th. löslich (der lösliche Theil ist durch Sublimat und Bleiessig fällbar, und giebt auch mit Silberlösung und Platinchlorid schwache Niederschläge), gab durch Erhitzung auf 120° ein stark saures, durch Bleiessig, Silbersalpeter und salpetersaures Quecksilberoxydul nicht fällbares Destillat; ein mit der wässrigen Lösung befeuchteter Platindraht färbte die Spiritusflamme gelb und beim Kochen mit Aetzkali und salpeters. Silber fand Silberreduction Statt. Es ist die Substanz also in der That das Gemenge von alkoholischem und wässrigem Extractivstoffe (dem Fleischextract ähnlich) mit Chlornatrium, Chlorkalium und milchsaurem Ammoniak, welches nach Berzelius von den Rückständen der Hautausdünstung abzuleiten ist.

Ein Farbstoff wird aus blonden Haaren durch Alkohol und Aether nicht ausgezogen. Durch mehrmaliges Behandeln mit kochendem Wasser werden dunkelblonde Haare röthlich, aber dabei erweicht schon als Zeichen von Zersetzung Schwefelwasserstoff.

Die durch W., Alkohol und Aether erschöpften und wieder getrockneten, scheinbar ganz unveränderten Haare verändern sich auch bei längerer Berührung mit Kalkwasser, Barytwasser und Ammoniak nicht. Kalilauge wirkt dagegen ein und giebt bei einiger Concentration unter Entwicklung von Ammoniak eine graubraune Lösung, aus welcher Säuren Protein fällen. Entwicklung von Schwefelwasserstoffammoniak oder Ausziehung schwefelhaltiger Oele wurde nicht bemerkt. Essigs. und verdünnte Salzs. wirken auf die Haare nicht ein. Concentrirte Salzsäure giebt mit der Zeit eine Lösung, die an der Luft die bekannten Farbeveränderungen der Proteinverbindungen erleidet. Verdünnte Salpeters. wirkt nicht ein, conc. Salpeters. färbt die Haare orangegelb und löst sie allmälig unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas und Bildung von Xanthoproteinsäure auf. Verdünnte Schwefels. wirkt nicht ein, concentrirte entfärbt die Haare nicht, verwandelt sie aber in eine gallertartige Masse. Die von Vauquelin bemerkte Auf-

lösung der Haare in Salzsäure und Schwefels. mit rosenrother Farbe unter Abscheidung verschiedener gefärbter Oele je nach der Färbung der Haare konnte der Verf. nicht wahrnehmen.

Vertheilt man die Haare in Wasser und leitet Chlorgas hindurch, so entfärben sich die Haare allmälig, verändern aber selbst nach acht Tagen ihre Form nicht. Wäscht man sie dann mit Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer abfliesst und trocknet sie, so erscheinen sie rauh, drahtförmig, der gelben Seide ähnlich (die Chlorverbindung des Pferdehaars ist mehr hochgelb gefärbt). Sie riechen noch wochenlang nach chloriger Säure, in Ammoniak lösen sie sich unter Stickstoffentwicklung auf und können bei 120° ohne Veränderung getrocknet werden. Die Analyse dieser Chlorverbindung von Pferdehaaren und und Menschenhaaren gaben folgende Resultate:

	Menschenhaar.		Pferdehaar.		Chlorigs. Protein nach Mulder*.	
C	49,02	46,67	48,07	48,15	40	48,76
H	6,08	6,09	5,93	5,94	62	6,16
N	14,09				10	14,11
O					12	19,13
Cl_2O_3	12,61		12,61		1	11,84

Dass die Verbindung wirklich chlorigs. Protein von einer unter diesen Umständen nicht vollkommen zu erwartenden Reinheit ist, ergiebt sich auch dadurch, dass man durch Auflösung der Verbindung in Ammoniak, Abdampfung und Ausziehung des Salmiaks aus dem Rückstande durch Alkohol, Oxyprotein erhält, jedoch im wasserfreien und daher schwerer löslichen Zustande:

C	52,35	40	52,44
H	6,67	62	6,64
N	15,07	10	15,19
O		15	25,73

Durch Chlor werden also alle Bestandtheile der Haare ausser der die Hauptmasse bildenden Proteinverbindung zersetzt und entfernt, und die fast reine Verbindung der letzteren mit Chlor gebildet. — Bei der Einwirkung des Chlors auf Haare zeigt sich zuerst eine Auflösung in Fäserchen, offenbar weil durch das Chlor nicht allein Salze und Schwefel, sondern auch ein die aus Proteinverbindung bestehenden primitiven Haarfasern zusammenhaltender eigenthümlicher Bindestoff entfernt wird. Die vom chlorigs. Protein getrennte Flüssigkeit enthält etwas chlorigs. Protein gelöst, beim Abdampfen wirkt die freie Salzsäure der Lösung darauf und es entsteht Humin. Die Gegenwart des aufgelösten Proteins macht jedoch eine weitere genaue Untersuchung der Flüssigkeit unmöglich.

Die mit Alkohol und Aether ausgezogenen Menschenhaare wurden nun in Kalilauge (36 Wasser, 1 Kali) bei 30—40° aufgelöst, wobei sich (leichter und schneller, als bei gleicher Behandlung von

---

* Vergl. Centralbl. 1840. p. 513—517.

Fibrin und Albumin) Ammoniak entwickelte, von den vorigen schwarzen Theilchen abfiltrirt und das gelbe Filtrat durch Essigs. gefällt. Der ausgewaschene und bei 120° getrocknete Niederschlag war reines Protein, denn er enthielt 54,38 C, 7,03 H, 16,94 N (0,7 Asche), was mit der Formel des Proteins $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ sehr gut übereinstimmt. — Eine ähnliche Einwirkung, nur langsamer, äussert Kalkhydrat auf das Haar.

Nachdem das Protein aus der alkalischen Lösung gefällt ist, kann durch neuen Säurezusatz noch ein Niederschlag erhalten werden, welcher bei den verschiedensten Bereitungsweisen constante Zusammensetzung hat, wenn nur das Protein sorgfältig ausgefällt war. Scherer schied diesen Körper durch Essigsäure ab, der Verf. durch Salzsäure. Beider Analysen stimmen überein und zeigen, dass der Niederschlag ein Protein-Bioxyd ist — während das früher bekannte Oxyprotein nun Protein-Tritoxyd heissen muss:

	van Laer.	Scherer.		
C	53,44	53,53	40	53,36
H	7,04	7,06	62	6,75
N	14,51	14,80	10	15,45
O			14	24,44

Dieses Proteinbioxyd ist ein hellgelber N., bildet beim Trocknen eine schwarze, glänzende harzartige Masse, durch Zerreiben ein dunkelgelbes Pulver; verbrennt unter Horngeruch, ist in kaltem Wasser unlöslich, färbt aber siedendes Wasser gelblichweiss und wird dabei klebrig; in Alkohol löst es sich gar nicht, wohl aber in warmer verdünnter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren; diese Lösungen werden durch gelbes und rothes Blutlaugensalz, Gallustinctur, Kali, Bleizucker gefällt; starke Salpetersäure färbt es nicht so stark gelb, als Protein; mit Ammoniak und Kali giebt es Lösungen, aus denen es durch verdünnte Säuren wieder unverändert gefällt wird.

Behandelt man die alkalische Auflösung der Haare, aus der das Protein gefällt ist, mit Chlor, so erhält man erst chlorigs. Protein und dann durch längere Einwirkung des Chlors eine ähnliche Verbindung des Proteinbioxyds, welche 2 Atome Stickstoff weniger und 5 At. Sauerstoff mehr, als das chlorigsaure Protein, also ein neues fünffaches Proteinoxyd enthält, das sich bildet, indem 2 At. Stickstoff 6 H an sich ziehen und Ammoniak bilden, während 3 O an das Proteinbioxyd (minus 2 N) gehen:

C	46,16	45,83	45,74	40	46,34
H	5,74	5,85	5,77	62	5,87
N		11,25		8	10,75
O				17	25,78
Cl_2O_3	11,89	12,77		1	11,26

Die neue Chlorverbindung ist weissgelb, nach dem Trocknen durchscheinend, riecht lange nach chloriger S., schmilzt, wenn sie nicht gut getrocknet ist, schon bei 35°, verbrennt schwierig ohne Rückstand unter Safrangeruch, ist in absolutem Alkohol völlig löslich, löst sich nicht in W., scheidet aber beim Kochen damit eine weisse, klei-

ge, in Essigsäure lösliche Substanz ab, löst sich in Ammoniak und Kali und wird durch Säuren unverändert gefällt; auch in Salpetersäure löst sie sich ohne gelbe Färbung auf, und die Lösung wird von Blutlaugensalz geröthet, ohne einen N. zu bilden.

Die Bildung dieses Proteinbioxyds hängt mit der Zersetzung des Schwefelproteins in den Haaren zusammen; so wie sich bei Behandlung des chlorigs. Proteins mit Ammoniak 3 At. O mit dem Protein vereinigen lassen, so geht hier der durch Bildung des Schwefelkaliums frei werdende Sauerstoff des Kali gleich an das Protein. Da nun sehr verdünnte Kalilauge aus den Haaren wohl Schwefel abscheidet, aber ohne Schwefelkalium zu bilden, so erhält man auch aus verdünnten Lösungen der Haare in Alkalien mehr Protein, als Proteinbioxyd. Die vollständige Zersetzung, bei welcher gar kein Protein, sondern nur Bioxyd entstehen würde, tritt nie ein. — Das Schwefelprotein der Haare ist übrigens, wahrscheinlich durch Einwirkung der Bestandtheile der Salze sehr zersetzbar, da sich schon durch Kochen der Haare mit W., Alkohol und Aether Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die Elementaranalyse der mit Alkohol und Aether ausgezogenen, bei 120° getrockneten blonden Menschenhaare ergab:

C	50,65	51,53	53	50,12
H	6,36	6,69	82	6,33
N	17,14	17,94	16	17,52
S	5,0		2	4,99
O			17	21,03

Scherer erhielt für C und H ganz übereinstimmende Resultate. Man kann also das Haar ansehen als $C_{41}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}\ S_2 + C_{13}\ H_{20}\ N_6\ O_4$, wonach der Bindestoff, welcher die Rolle des Zellgewebes in den Muskeln spielt, ein dem Protid, Erythroprotid u. Leim analoger Stoff wäre. Aus dem bisher Erwähnten lässt sich schliessen, dass er in Aether, Alkohol und kaltem W., so wie in Essigsäure unlöslich, dagegen in kochendem W., in Alkalien und Mineralsäuren löslich ist, dass er mit Chlor keine chlorigs. Verbindung, wie der Leim giebt und dass er durch Kali völlig zersetzt zu werden scheint. Auch bei Behandlung mit kochendem W. und selbst im Papin'schen Topfe lässt sich kein Leim aus den Haaren erhalten, wie man weiterhin sehen wird.

Der Schwefel- und Phosphorgehalt der Haare wurde vom Verf. durch directe Oxydation mit Salpetersalzsäure — die zuweilen mehrtägiges Kochen erfordert, bestimmt. Man erhielt:

	S.	P.
Braunes Haar	4,98 p. c.	—
	5,44	0,594 p. c.
Schwarzes Haar	4,85	
	5,24	
Rothes Haar	5,02	
Graues Haar	4,95	
	4,63	0,465

Man sieht, dass die Farbe der Haare nicht mit dem Schwefel- und Phosphorgehalte zusammenhängt, und dass die Haare merkwürdig viel Schwefel enthalten.

Das Schwefelprotein der Haare ist $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} S_2$ und 12 At. dieses Schwefelproteins enthalten 2 At. Phosphor. Das Schwarzwerden der Haare durch Metalle ist nun nicht schwer zu erklären.

Auch die Salze der Haare tragen nichts zur Farbe bei, wie folgende Zusammenstellung der gefundenen Aschenbestandtheile zeigt:

	Asche.	In W. lösl. Salze *.	Eisenoxyd.	Kieselerde, schwefelsaurer und phosphors. Kalk.
Braunes Haar	0,54	0,17	0,058	0,312
	1,10	0,51	0,390	0,200
	0,32			
Schwarzes Haar	1,02	0,29	0,214	0,516
	1,15			
Rothes Haar	1,30	0,93	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
	1,85			
Graues Haar	1,00	0,24	0,232	0,528
	0,75			

Es ist schon erwähnt worden, dass es dem Verf. eben so wenig gelang, verschieden gefärbte Oele oder Fette aus den Haaren von verschiedener Farbe auszuziehen. So dass sich also der Grund der verschiedenen Haarfarbe chemisch nicht nachweisen lässt. Die Unterschiede sind ähnliche, nur in der Anordnung der Theilchen wahrscheinlich begründete, wie zwischen dem gelben und weissen Albumin, dem grauen Fibrin, dem schwarzen Protein. Dabei werden auch die zuweilen beobachteten plötzlichen Veränderungen der Haarfarbe während des Lebens erklärlicher, als durch chemische Verschiedenheiten.

Das Haar besteht also aus einem, wahrscheinlich die Primitivfasern bildenden, sehr schwefelreichen, in Essigsäure unauflöslichen und selbst unter hohem Druck in kochendes Wasser nur wenig abgebenden Schwefelprotein, einem dem Leime ähnlichen, aber davon bestimmt verschiedenen Bindestoffe und denselben Salzen, welche sich im Blutserum finden. Der Schwefelgehalt der Haare erklärt sich vielleicht dadurch, dass, wenn aus dem Albumin des Serums Fibrin entsteht, die Hälfte des Schwefels im ersten frei werden muss, so dass eine Verbindung zwischen Fibrinbildung (Muskelwachsthum) und Haarwachsthum Statt finde. Vielleicht können auch schwefelsaure Salze im Körper in Sulfurete übergehen. — Es wird nun nicht schwierig sein, das Verhalten der Haare noch unter einigen anderen Umständen zu verstehen.

---

* Chlornatrium, schwefels. Magnesia und schwefels. Kalk.

Verdünnte Schwefels. löst nach mehrstündigem Kochen die Haare unter Zurücklassung einiger schwarzen Flocken auf. Die Lösung wird durch Alkalien leicht gefällt. Die Flocken betragen ungefähr ½ p. c. der Haare, sie sind wahrscheinlich aus dem Bindestoffe entstanden und enthalten einen in Kali löslichen und einen darin unlöslichen, mit Bleioxyd verbindbaren Körper, verhalten sich überhaupt den Humussubstanzen ähnlich. — Die schwefels. Lösung enthält schwefels. Ammoniak, Schwefel und ein eigenthümliches Zersetzungsproduct des Proteins. Kocht man die Haare in einer Retorte mit Schwefelsäure, so enthält das Destillat Ameisensäure, aber keinen Schwefelwasserstoff.

Verdünnte Salzsäure löst im Kochen die Haare unter ähnlichen Erscheinungen, wie andere Proteinverbindungen.

Salpetersäure löst die Haare in der Kälte unter Gasentwicklung ohne Rückstand zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Erhitzen Oxalsäure enthält. Bei längerer Einwirkung starker Salpeters. werden die Haare ganz zersetzt, es entsteht Zuckersäure, dann Oxalsäure und Schwefelsäure. Geht man nicht zu weit, so bildet sich erst Xanthoproteinsäure von der durch Mulder bekannt gewordenen Zusammensetzung*; in einem Versuche enthielt die bei 120° getrocknete Säure 51,65 C, 6,45 H.

Durch langes Kochen mit verdünnter Essigsäure verändern sich die Haare nicht; mit concentrirter Essigsäure verlieren sie durch Zerstörung des Bindestoffs den Zusammenhang; die Lösung giebt dann mit Ammoniak einen sehr geringen weissen Niederschlag. Dieses Verhalten zu Essigsäure ist charakteristisch für das Schwefelprotein der Haare.

Kocht man Haare tagelang mit Wasser aus (wobei man sie an reinen Faden frei in der Flüssigkeit aufhängt, so werden sie nach mehreren Tagen röthlich, nehmen aber nur wenig an Gewicht ab. Die Abkochungen geben mit essigs. Blei einen weissen flockigen Niederschlag, welcher ein wenig Schwefelblei, etwas Chlorblei (keine Phosphorsäure) und eine organische Substanz enthält, die, aus dem Bleisalze abgeschieden, butterartig, rothbraun, in Alkohol völlig löslich erscheint und mit süsslich thierischem Geruche verbrennt. Wenn Bleizucker nichts mehr fällt, so giebt die Flüssigkeit noch mit bas. essigsaurem Blei einen N.; das Filtrat giebt beim Verdampfen ein gelbes, süsslich riechendes, sehr bitteres, hygroskopisches, in Wasser ganz, in Alkohol z. Th. lösliches Extract. Der Alkohol lässt ein graues Pulver ungelöst und eine durch bas. essigs. Blei fällbare Substanz, die Lösung giebt beim Verdampfen ein braunrothes Extract.

Die durch 8mal 48stündiges Auskochen mit Wasser mürbe gewordenen Haare wurden nun im Papin'schen Topfe unter 8½ Atmosphären Druck erhitzt. Sie wurden noch zerbrechlicher und dünner, lösten sich aber nur wenig auf. Das Wasser gab beim Verdampfen ein rothes Extract, welches durch Alkohol in dieselben Stoffe zerlegt wurde, wie das ohne erhöhten Druck erhaltene Extract.

---

* Centralbl. 1839. S. 242.

Das graue in Alkohol und Aether unlösliche Pulver ist in Wasser leichtlöslich, desgleichen in concentrirter Schwefels. (beim Erwärmen unter Entwicklung eines stechenden Geruchs und späterer Zersetzung), unter Bildung von Ameisensäure. In concentrirter Salpetersäure löst es sich in der Kälte nicht, giebt aber beim Erhitzen Oxalsäure und Xanthoproteinsäure. In Salzs. ist es leicht, in Ammoniak gar nicht, in Kalilauge nur beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung löslich. Die sauer reagirende wässrige Lösung giebt sowohl mit neutr. als mit bas. essigs. Blei, desgleichen mit Silberlösung Niederschläge. Der in Ammoniak lösliche Silberniederschlag löst sich nur beim Kochen mit der Flüssigkeit wieder auf, aber ohne Reduction. Auch salpeters. Quecksilberoxydul, Gallustinctur, Sublimat und Platinchlorid geben Niederschläge.

Das rothbraune Extract ist in Wasser und Alkohol mit schwach saurer Reaction löslich, in Aether unlöslich; schmeckt beissend scharf und bitter. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen unbedeutenden, mit salpeters. Silber und Ammoniak einen reichlichen, chocoladebraunen, durch Kochen nicht schwarz werdenden Niederschlag. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p. 147—183.)*

Zusammensetzung des Badeschwammes, nach Posselt.

Bei 180—200° verlieren zwar die Badeschwämme ihre Elasticität, bleiben aber zäh und werden nicht pulverisirbar, weiterhin zersetzen sie sich ohne vorgängige Erweichung unter eigenthümlich stinkendem Geruche, indem sie W. und kohlens. Ammoniak entwickeln, und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen. Die Aschenmenge ist wegen der Schwierigkeit vollständiger Entfernung alles anhängenden Sandes nicht constant. Im Mittel beträgt sie 3,5 p. c. und enthält Kieselerde, Eisen, phosphors., kohlens. und schwefels. Kalk und etwas Jodkalium.

Mehrstündiges Kochen mit W. verändert den Schwamm nicht. Alkohol und Aether ziehen kleine Mengen Fett aus. Verdünnte Säuren und Essigsäure wirken nicht ein. Conc. Schwefels. färbt sich dunkel damit, giesst man sie nach einiger Zeit ab, so fällen weder Wasser noch Ammoniak Etwas daraus; die gewaschnen Schwämme selbst haben ihre alte Farbe, sind in W. noch eben so unlöslich, aber brüchig. Mässig conc. Salpeters. löst die Schwämme bei längerer Digestion fast ganz auf; der ungelöste, weiche Theil ist in kochendem W. unlöslich, in Ammoniak löst er sich mit goldgelber Farbe, in Kali mit rother Farbe, die Lösungen werden von Gallustinctur nicht aber von Sublimat und Blutlaugensalz gefällt. Die salpetersaure Lösung wird von Ammoniak nicht gefällt. Durch Kochen mit conc. Salpeters. wird die Schwammsubstanz unter Gasentwicklung zerstört. Concentrirte Salzs. löst bei längerer Digestion den grössten Theil der Schwämme auf, ohne Blaufärbung; die Lösung wird weder von Am-

moniak, noch von Sublimat und Blutlaugensalz gefällt. Aetzammoniak wirkt nicht ein. Aetzkali dagegen löst sie schon in der Kälte unter Ammoniakentwicklung mit gelber Farbe vollständig auf; bei gewisser Concentration ist die Lösung roth, wird aber durch längeres Kochen braun, endlich dick und zähe, wobei die Ammoniakentwicklung fortgeht und sich mit einem unangenehmen Beigeruche verbindet. Eine kalt gesättigte Lösung giebt durch Säuren einen geringen, in Säureüberschuss sehr leicht wieder auflöslichen Niederschlag; dabei entwickelt sich Kohlensäure und etwas Schwefelwasserstoff. Auch bei Behandlung der Schwämme mit Chlor entsteht etwas Schwefelsäure, daher sie offenbar Schwefel enthalten. In Barytwasser lösen sich die Schwämme im Kochen mit rother Farbe auf. — Die Elementaranalyse der durch Aether, Alkohol und verdünnte Salzsäure gereinigten, mit W. ausgewaschenen und bei 100° getrockneten, 3,59 p. c. Asche enthaltenden Schwammsubstanz gab nach Abzug der Asche folgende Resultate:

C	49,11	48,75	48,74
H	6,25	6,35	6,27
N	15,90	16,40	16,40
O u. S	28,74	28,50	28,59

was der Formel $C_{48}\ H_{78}\ N_{13}\ O_{22}$ entspricht. Die Schwammsubstanz ist also keine Proteinverbindung.

Löst man sie in kochendem Barytwasser auf, fällt dann den Baryt durch Kohlensäure (wobei nur wenig durch Gallussäure fällbare organische Substanz mit niederfällt) und versetzt das Filtrat mit essigs. Blei, so entsteht ein geringer N. Die aus diesem N. abgeschiedene organische Substanz ist braun, leichtlöslich in W., unlöslich in Alkohol, fällbar durch Gallustinctur, nicht durch Blutlaugensalz u. Sublimat. — Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt, durch Schwefels. von Blei und Baryt befreit u. im Wasserbade abgedampft, einen braunen, zerfliesslichen Rückstand, der durch Alkohol in zwei Theile geschieden wird. — Der unlösliche Theil ist sehr schwer auszutrocknen, er giebt durch Digestion mit Bleioxyd eine lösliche Bleiverbindung, die beim Abdampfen z. Th. unlöslich wird und 17,5 p. c. Bleioxyd enthält. Die organische Substanz in der Verbindung enthält:

C	46,48	45,85	46,33
H	6,40	6,44	6,17
N	14,81	14,81	14,81
O	32,31	32,90	32,69

Was der Formel $C_{48}\ H_{73}\ N_{12}\ O_{25}$ entspricht. — Der in Alkohol lösliche Theil ist nicht durch Bleiessig und Blutlaugensalz, wohl aber durch Gallustinctur fällbar. Er giebt ebenfalls eine lösliche Bleiverbindung, welche bei 120° 17,04 p. c. Bleioxyd enthält. Er besteht aus 46,66 C, 6,34 H, 5,81 N, 41,19 O, was der Formel $C_{48}\ H_{77}\ N_8\ O_{32}$ entspricht. *(Annal. der Ch. u. Ph. XLV. p. 192—198.)*

Kleinere Mittheilungen.

Rochen-Leberthran. Auf die Anfrage der Redaction ist Hr. Prof. Preisser in Rouen so gefällig gewesen, folgende Auskunft zu geben: Der

Rochen-Leberthran wird zwar neuerdings immer mehr angewendet, besonders weil er viel besser von den Kranken genommen wird, als der gewöhnliche Leberthran; er wird aber bis jetzt von den Apothekern Nordfrankreichs und insbesondere Rouens nur selbst bereitet, indem man sich frische Rajen kauft und die Lebern mit Wasser auskocht. Vorrath wird selten in grösserer Quantität bereitet und daher ist diese Leberthransorte wohl auch nicht im Handel. Für Orte, welche weiter vom Meere liegen und sich daher keine frischen Rajen verschaffen können, passt freilich jene Weise nicht, und man muss sich den fertigen Thran zu verschaffen suchen. Diess würde vorläufig, und bis die grössere Anwendung und Nachfrage zu Bereitung von Vorräthen in Seeplätzen veranlasst hat, am besten durch Adressirung an einen der Apotheker in Rouen, insbesondere an Mr. Clouet, *pharmacien, rue Grosse horloge à Rouen* geschehen, welcher sich jedem, nicht zu bedeutenden Auftrage gern unterziehen wird. Die Relationen zwischen Rouen und deutschen Handelsplätzen sind nicht so selten, dass sich nicht Gelegenheit hierzu finden sollte. — Da sowohl *Raja clavata*, als *Raja Batis* häufig in der Nordsee gefangen werden, wird es wohl nur einer einfachen Aufforderung an die Herren Apotheker unserer Seestädte bedürfen, um sich künftig das zu Versuchen erforderliche Material zu verschaffen und, für den Fall, dass sich die Vorzüglichkeit dieser Leberthransorte (die hiernach wohl zum grossen Theil in der sorgfältigen Bereitungsart ihren Grund haben mag) allgemein bewähren sollte, Einleitung zu künftiger Anschaffung in grösseren Quantitäten zu treffen.

Farbloser Phosphor, der zugleich durchsichtig wie Glas ist, wird nach Wöhler am besten erhalten durch Schmelzung des gewöhnlichen Phosphors in einer concentrirten, mit Schwefels. versetzten Lösung von zweifach chromsaurem Kali. Nach dem Zusammenbringen verschliesst man das Gefäss und schüttelt es heftig, bis sich der Phosphor in feine Kügelchen zertheilt hat, die sich in der Ruhe wieder zu einer Masse vereinigen, die nach dem Erkalten gewöhnlich flüssig bleibt und erst bei Berührung erstarrt. (*Annal. der Ch. und Pharm. XLV. p.* 250.)

Kyanol und Pseuderythrin: Runge's Kyanol ist nach Dr. W. Hofmann identisch mit dem Anilin, und das Pseuderythrin ist nach Schunk eine Verbindung von Lecanorin mit Aethyloxyd. (*Annal. der Ch. u. Pharm. XLV. p.* 250.)

Künstliche Hefe: Wenn man nach Fownes gewöhnliches Weizenmehl mit Wasser zu einem dicken Teige macht und an einem gleichmässig warmen Orte stehen lässt, so entwickelt sich am dritten Tage etwas Gas, die Masse riecht sauer; allmälig nimmt die Gasmenge zu, jener Geruch verschwindet, und am sechsten bis siebenten Tage tritt ein deutlicher weinigter Geruch ein. Jetzt bildet der Teig ein zu Erregung der Weingährung vorzüglich geeignetes und nach des Verf. Versuchen für Bierbrauer und Bäcker sehr gut anwendbares, zu jeder Zeit leicht darzustellendes Ferment. (*Annal. der Ch. und Pharm. XLV. p.* 200—205.)

Neue Platinverbindung des Cyans. Knop (und auch Erdmann) haben eine aus dem Gmelin'schen Doppelcyanür entstehende neue Verbindung des Cyanplatins mit Cyankalium entdeckt. Sie bildet feine, in Wasser ohne Farbe lösliche, Prismen von kupferrothem Metallglanze. Unter dem Mikroskop scheinen die Krystalle mit blassgrüner Farbe durch. (*Annal. der Ch. und Pharm. XLII. p.* 110.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

29. März 1843. № 13.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Liebig, über Fettbildung im Thierkörper. — Producte der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff, von H. Kolbe. — Ueber die gegenseitige Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs und Aethals, von Provostage und Desains. — Dr. C. G. Lehmann, über die Wichtigkeit der Fette bei der thierischen Stoffmetamorphose und bei der Milchgährung. — Ueber den in Wasser löslichen Bestandtheil des Roggenmehls, von W. Heldt.

KL. MITTH. Ueber das Chondrin, von Schroeder. — Das Vorkommen von *Osmium-Iridium* im verarbeiteten Golde. — *Euphorbia maculata.* — Salzsäure in den narkotischen Pflanzen. — *Diospyros Virginiana.* — Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd.

Liebig, über Fettbildung im Thierkörper.

Liebig hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, dass das Fett der Thiere nur aus den stickstofffreien Nahrungsmitteln entstehe und daher also, wenn das in der Nahrung vorhandene Fett nicht zureicht, aus Stärke und Zucker, aus denen es sich sehr leicht durch Austreten von Sauerstoff und Kohlens. ableiten lässt, wie denn in der That bei der Gährung den Fetten sehr ähnliche Körper (Fuselöle) entstehen und die Bienen, wie nach Gundlach's Versuchen * ausser Zweifel ist, in der That aus ganz wachsfreiem Honig Wachs machen. — Dumas hat sich nun neuerdings, so sehr seine physiologisch-chemischen Ansichten im Allgemeinen mit den Liebig'schen übereinkommen, in diesem Punkte abweichend erklärt und in einigen Noten der *Comptes rendus* behauptet, dass Fett nur aus Fett entstehe, dass nur Thiere, welche Fett geniessen, wirklich fett werden (was sich aus den Versuchen der *commission de gélatine* ergeben soll), dass das Heu im ufttrocknen Zustande 2 p. c., Maiskorn 9 p. c. Fett enthalte und dass n der That ein Mastochse und eine Milchkuh weniger Fett liefern, ls die Nahrung enthalten hat.

Dagegen bemerkt nun Liebig Folgendes: Zu den Nahrungsmitteln, welche der Erfahrung der Aerzte gemäss, auf die Fettbildung

* Naturgeschichte der Bienen, Cassel 1842 und im Auszuge in Liebig's hysiolog. und pathol. Chemie S. 307 ff.

im Thierkörper einen bestimmten Einfluss äussern, werden vor allen anderen diejenigen gerechnet, welche reich sind an Amylon, Zucker oder den anderen, diesen in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Substanzen. Der Reis, das Welschkorn, die Bohnen, Linsen und Erbsen, die Kartoffeln, das Mark der Runkelrüben sind in der Landwirthschaft im grossen Maassstabe und mit entschiedenem Erfolge zur Mästung, d. h. zur Anhäufung von Fleisch und Fett, in Gebrauch. In Baiern gilt das Bier als ein die Fettbildung steigerndes Nahrungsmittel. Gewiss ist, dass die Thiere, welche diese verschiedenen Stoffe zur Nahrung erhalten, bei Beachtung gewisser Bedingungen (Ueberfluss von Nahrung, Mangel an Bewegung, höhere Temperatur etc.) nach einiger Zeit weit mehr Fett wie vorher enthalten. Dieses Fett stammt von der Nahrung.

Von dem Reis, den Bohnen und Erbsen haben wir die Analysen sehr zuverlässiger Chemiker. Braconnot fand in dem Carolina-Reis 0,13 pCt., in dem piemontesischen Reis 0,25 pCt., Vogel fand in Reis 1,05 pCt. Oel. Für je tausend Pfunde Carolina-Reis empfängt der Organismus nach diesen Analysen 1,3 *Ct.* oder 2,5 *Ct.*, oder nach Vogel 10½ *Ct.* Fett. — Die Erbsen enthalten nach Braconnot 1,20 in Aether lösliche Materie, die er als Blattgrün bezeichnet. Die Bohne (*Phaseolus vulgaris*) enthält nach demselben Chemiker 0,70 in Aether lösliches Fett. Fresenius erhielt aus Erbsen 2,1 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile, aus Linsen 1,3 pCt. Von je tausend Pfunden Erbsen oder Bohnen erhält der Organismus also nach Braconnot 12 *Ct.*, nach Fresenius 21 *Ct.* darin vorhandenes Fett, von eben so viel Bohnen nur 7 *Ct.* Fett. — Das Bier enthält, so viel bekannt ist, kein Fett; aus dem Mark der Runkelrüben erhielt Fresenius 0,67 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile. — Nach ferneren directen Bestimmungen, welche in Liebig's Laboratorium angestellt worden sind, gaben 1000 Th. trockner Kartoffeln an Aether 3,05 Th. lösliche Bestandtheile ab. Diese Materien besitzen alle Eigenschaften eines Harzes oder Wachses, wir wollen aber annehmen, die Kartoffeln enthielten $^3/_{1000}$ ihres Gewichtes an Fett.

Mit 1000 *Ct.* Erbsen und 6825 *Ct.* frischen gekochten Kartoffeln, welche 1638 *Ct.* getrockneten Kartoffeln entsprechen, lassen sich drei jährige Schweine in 13 Wochen vollkommen ausmästen, von denen jedes an Gewicht in dieser Zeit um 80 bis 90 *Ct.* zunimmt. Ein ausgemästetes Schwein wiegt durchschnittlich 160 bis 170 *Ct.* und gibt nach dem Schlachten einen Ertrag von 50 bis 55 *Ct.* Fett. Die drei Schweine haben mithin in 1000 *Ct.* Erbsen verzehrt 21 *Ct.* Fett, in den 1638 *Ct.* Kartoffeln 6 *Ct.*, im Ganzen also 27 *Ct.* In ihrem Körper sind aber enthalten 150 bis 165 *Ct.* Fett. Es sind demnach 123 bis 135 *Ct.* mehr Fett gewonnen worden, als die Nahrung enthielt. Ein jähriges Schwein wiegt 75 bis 80 *Ct.*, angenommen, es enthalte 18 *Ct.* Fett, so bleiben, ganz abgesehen von den in den Excrementen vorhandenen in Aether löslichen Bestandtheilen, immer noch 69 bis 74 *Ct.* Fett übrig, deren Erzeugung in dem Organismus nicht bezweifelt werden kann. — Geht man Boussingault's Versuche (Centralbl.

1840. S. 50) über den Einfluss der Nahrung der Kühe auf Quantität und Qualität der Milch aufmerksam durch, so kommt man zu ganz ähnlichen Resultaten. Dumas hat übrigens nur über Heu und Mais Versuche in Bezug auf den Fettgehalt angestellt, und Mais bekommen die Kühe nicht einmal. Es müssten also in den Nahrungsmitteln ganz ungewöhnliche bis jetzt übersehene Fettmengen enthalten sein. In Bezug auf den Fettgehalt der Maiskörner wird von Dumas ein von Liebig mitgetheilter Versuch mit einer durch Mais gemästeten Gans speciell angegriffen und behauptet, Liebig habe gesagt, Mais enthalte kaum $^1/_{10}$ p. c. Fett; er enthalte aber 9 p. c. und der Versuch beweise also das Gegentheil. Jene Angabe über den Fettgehalt des Mais war aber keine Liebig'sche, sondern die bekannte von Gorham. Liebig hat jetzt die Maiskörner noch einmal auf Oelgehalt untersuchen lassen; es ergab sich, dass der auf einem fruchtbaren Boden in Giessen wachsende Mais höchstens 4,67 p. c. eines fetten Oeles enthielt, welches vollkommen gut verseifbar war und, den andern Fetten ähnlich, aus 79,68 C, 11,53 H, 8,79 O nach einer Analyse von Fresenius bestand. Gorham fand also fast kein Fett, Bizio 1,5 p. c., Liebig 4,6 p. c., Dumas 9 p. c. Fett im Mais, woraus sich ergiebt, dass dieser Fettgehalt sehr variiren muss. Uebrigens erklärt Liebig wiederholt, dass er den Einfluss des in der Nahrung enthaltenen Fettes auf Steigerung des Fettgehaltes im Körper gar nicht leugnet, was unter andern schon die mit Leberthran gemachten Erfahrungen gar nicht zulassen würden. Es handelt sich nur darum, ob auch andere stickstofffreie Nahrungsmittel zu Fett werden können und diese Behauptung steht noch unerschüttert; ja man wird sogleich sehen, dass der grössere Theil der fettartigen Bestandtheile der Nahrungsmittel mit den Excrementen wieder fortgeht. Wenn Dumas ferner ganz im Allgemeinen die Möglichkeit der Bildung irgend eines Körpers bei der Ernährung der Thiere leugnet, so wäre damit auch gesagt, dass die Pflanzenfette der Nahrung der Kühe z. B. identisch mit dem Butterfette sein müssten; was offenbar nicht der Fall ist. Das Heu giebt mit Aether erschöpft eine grüne Flüssigkeit, und nach der Entfernung des Aethers einen grünen Rückstand von starkem angenehmen Heugeruch, der keine Eigenschaften besitzt, welche die fetten Substanzen charakterisiren. Dieser grüne Rückstand besteht aus mehreren Stoffen, von denen der eine wachs- oder harzartig unter dem Namen Blattgrün (Chlorophyll) bekannt ist, ein anderer Bestandtheil desselben setzt sich in der concentrirten ätherischen Lösung in feinen Krystallblättchen ab, es ist diess ein krystallinisches Wachs, dessen Vorkommen von Proust in Pflaumen und Kirschen, in den Blättern des Kohls, der Irisarten und Gramineen seit langem dargethan und das wahrscheinlich identisch mit dem Wachse (*Cerosie*) ist, was Avequin in so beträchtlicher Menge von den Blättern des Zuckerrohrs zu sammeln im Stande war. Aus dem Stroh erhielt Fresenius durch Aether und aus dem frischen Kraute der *Fumaria officinalis* Jaeger durch Erschöpfung mit Alkohol ein krystallinisches Wachs, was dem Cerosie sehr ähnlich ist. Wie man leicht be-

merkt, ist das Vorkommen von Wachs im Pflanzenreiche sehr verbreitet; neben dem Blattgrün, vielleicht eine der Materien, denen man am häufigsten begegnet. Margarin- oder Talgsäure, die Hauptbestandtheile des Fettes der Thiere, finden sich weder in dem Samen der Getreidearten, noch in den Kräutern oder Wurzelgewächsen, welche denselben zur Nahrung dienen. Es ist klar, dass, wenn die in Aether löslichen Bestandtheile ihrer Nahrung in Fett überzugehen vermögen, so muss sich das Margarin und Talgfett aus Wachs oder Blattgrün bilden. So weit nun unsere Erfahrungen reichen, tritt bei dem Genusse von frischen grünen Gewächsen das Blattgrün unverändert wieder aus dem Körper aus, selbst bei den Menschen besitzen die Excremente die Farbe der genossenen grünen Gemüse. Auch von dem Wachse wird vorausgesetzt, dass es in dem Organismus keine Veränderung erfährt.

Alle diese Erfahrungen lassen sich durch die einfachsten Versuche ausser allen Zweifel setzen, es lässt sich beweisen, dass die Excremente der Kuh eben so viel in Aether lösliche Bestandtheile enthalten, als die Nahrung, die sie verzehrt hat. Die Excremente einer Kuh, welche Kartoffeln und Grummet zu ihrer Nahrung erhielt, wurden getrocknet und mit Aether erschöpft. Es wurde eine grüne Lösung erhalten, etwas dunkler wie die Farbe, welche das Heu abgiebt, die bei einiger Concentration zu einer Masse gestand, die ihre Consistenz einem weissen krystallinischen wachsartigen Körper verdankte, der von einer dunkelgrünen Mutterlauge umgeben war. Bei weiterem Eintrocknen verbreitete der Auszug einen unangenehmen Geruch und hinterliess bei 100° getrocknet 3,119 pCt. von dem Gewichte der Excremente, an Fett und diesem ähnlichen Bestandtheilen. Da nun nach Boussingault angenommen werden darf, dass die festen Excremente trocken berechnet $^4/_{10}$ von dem Gewichte des trocknen Futters betragen, so ist klar, dass diese Excremente sehr nahe die nämliche Menge fette Substanzen enthalten, als das genosse Futter. $7^1/_2$ Kilogrm. Heu enthalten (zu 1,56 pCt.) 116 Grm. Fett. Die 15 Kilogrm. Kartoffeln enthalten ferner 10 Grm. Fett. Im Ganzen also 126 Grm. Fett. Die täglich austretenden festen Excremente wiegen 4000 Grm., sie enthalten (zu 3,119 pCt.) 124,76 Grm. Fett.

Es verhält sich also mit dieser Ansicht, dass alles Fett in der Nahrung präexistiren müsse ähnlich, wie mit der jetzt ganz beseitigten Präexistenz des Fuselöls in den Kartoffeln.

Das Princip, dass der Organismus nichts neu bilden könne muss also immer nur so verstanden werden, dass der Organismus nicht erzeugt, sondern nur verwandelt. So werden die Proteinverbindungen in einander übergeführt, so kann auch aus Stärke und Zucker auf sehr einfache Weise Fett entstehen. Es ist gewiss, dass das Gehirn (Frémy), die Nervensubstanz, das Blut (Lecanu), die *Faeces* (Fownes) und das Eigelb (Chevreul) eine Materie in beträchtlicher Menge enthalten, von einem weit geringeren Gehalte an Sauerstoff wie die bekannten fetten Säuren, eine Substanz, die in der Nahrung der Pflanzenfresser bis jetzt nicht aufgefunden wurde. Die Bildung des Cho-

sterins aus einem Fette kann nicht gedacht werden, ohne ein Austreten von Sauerstoff oder von Kohlensäure und Wasser, es muss erzeugt worden sein aus einer an Sauerstoff weit reicheren Substanz in Folge eines Zersetzungs- oder Umsetzungsprocesses der auf Amylon und Zucker übertragen, die Verwandlung derselben in Fett auf die einfachste Weise erklärt. — Es ist endlich nicht unwahrscheinlich, dass die öligen Fette überzugehen vermögen in krystallisirende fette Säuren, und Wöhler's Beobachtung, wonach das Fuselöl des Getreides beträchtliche Mengen von Margarinsäure enthält, findet in den Versuchen von Mulder, welche die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure wahrscheinlich machen, eine befriedigende Erklärung. In Liebig's Laboratorium ist vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht worden, dass die Oelsäure in dem Zustande, wie sie von den Stearinsäure-Fabriken erhalten wird, bei ihrer raschen Destillation mehr als die Hälfte eines flüssigen Products liefert, welches beim Erkalten völlig fest wie Talg wird, und bei dem Auspressen 35 pCt. Margarinsäure liefert.

Ob in den Thieren in Beziehung auf die Bildung von manchen ihrer Bestandtheile ähnliche Processe vor sich gehen können, wie in den Pflanzen, möchte kaum zu bezweifeln sein. Die Beobachtung von Wöhler über die Sauerstoffentwicklung der Infusorien, welche ihn veranlassten die Frage zu stellen: ob die Ernährung in diesen Geschöpfen nicht von einem dem Pflanzenleben ähnlichen Zersetzungsprocesse abhängig sei, dürfte, bei genauer Untersuchung, diese Frage sehr schnell zur Entscheidung bringen. *(Annal. de Chem. et Ph. XLV. p. 112—128.)*

Producte der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff, von H. Kolbe.

Man leitete einen Strom trocknen Chlorgases durch ein Gefäss mit Schwefelkohlenstoff und dann das Gemenge beider Gase durch ein mit Porcellanstücken gefülltes glühendes Porcellanrohr, an dessen Ende sich eine gut abgekühlte Vorlage befand. Es sammelte sich in letzterer ohne Bildung irgend eines bemerkbaren Nebenproducts oder Abscheidung von Kohle, eine rothgelbe, nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit von grösserer Menge als der angewendete Schwefelkohlenstoff. Dieselbe ist ein Gemenge von Chlorschwefel und Regnault's Kohlenstoffsuperchlorid $C\,Cl_4$. Mit Wasser zerfällt es in Schwefel, schweflige S., salzsaures und zu Boden sinkendes Kohlensuperchlorid. Letzteres isolirt man am besten durch vorsichtige Vermischung des Gemenges mit Kalilauge oder Kalkmilch in Ueberschuss, längeres Stehenlassen unter öfterem Umschütteln und nachherige Destillation, wobei das Kohlensuperchlorid rein übergeht, so dass es auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. — Er-

wärmung des Schwefelkohlenstoffs ist nicht nöthig, wohl aber muss das Chlorgas ganz trocken sein, da sich sonst die bekannte Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlor-unterschwefliger Säure bildet. — Siedepunkt, specif. Gew. und Zusammensetzung (8,4 C, 91,7 Cl) des Kohlensuperchlorids fand man ganz wie Regnault (n. der Rechnung 7,9 C, 92,1 Cl).

Schüttet man in eine mit trocknem Chlorgas erfüllte Flasche einige Grm. Schwefelkohlenstoff u. lässt wohlverschlossen wochenlang stehen, so verschwindet das Chlorgas und es entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit. Diese enthält Chlorschwefel und eine neue Verbindung, welche als ein Chlorkohlenoxyd, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, angesehen werden kann. Bei Behandlung mit W. zersetzt sich der Chlorschwefel und der neue Körper scheidet sich ab, und kann durch wiederholte Destillation mit W. und etwas Magnesia gereinigt werden. Will man nun die neue Verbindung darstellen, so lässt man am besten Schwefelkohlenstoff mit einem Chlorentwicklungsgemisch in einem verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen und destillirt dann. — Der neue Körper bildet sich auch, gleichzeitig mit Salzsäure, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlensuperchloriddampf durch ein mässig glühendes Glasrohr leitet.

Der neue Körper ist ein gelbes, öliges, mit W. nicht mischbares, eigenthümlich scharf riechendes Liquidum von 1,46 specif. Gew. Er siedet bei circa 70°, wird weder durch W., noch durch Säuren (selbst rauchende Salpeters.) verändert, von Aetzkali unter Bildung von kohlensaurem Kali und Schwefelkalium und Abscheidung von Kohlensuperchlorid zersetzt. — Bei der Analyse der durch Behandlung mit W. und Trocknen über Chlorcalcium möglichst gereinigten Substanz wurde der Schwefel dadurch bestimmt, dass man die Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge mehrere Tage digerirte, dann das Kohlensuperchlorid verflüchtigte, die Schwefelkaliumlösung mit Chlorgas oxydirte und dann die Schwefelsäure fällte. Bei Berechnung der Analyse ist zu berücksichtigen, dass der Körper wahrscheinlich noch Schwefelkohlenstoff beigemengt enthält; ob diess wirklich über 7 p.c. beträgt, wie im Folgenden angenommen ist, würde freilich noch zu entscheiden sein:

C	10,72	1	9,72
Cl	56,76	2	56,76
S	32,16	1	25,79
	99,64		100,00

Der Bildungs- und Zersetzungsweise des Körpers angemessener ist es wohl, ihn als Verbindung von Kohlensuperchlorid mit Schwefelkohlenstoff $= C Cl_4 + C S_2$ anzusehen, so dass also das Chlor sowohl in der Glühhitze, als in der Kälte den Schwefelkohlenstoff auf ganz gleiche Weise zersetzt, nur dass sich das Kohlensuperchlorid in letzterem Falle mit einem Theile unzersetzt gebliebenen Schwe-

felkohlenstoffs chemisch verbindet. *(Annal. der Ch. und Pharm XLV. p. 41—46.)*

Ueber die gegenseitige Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs und Aethals, von Provostaye und Desains.

Aethal löst sich in der Kälte in Schwefelkohlenstoff auf. Die gesättigte Lösung ist vollkommen klar, trübt sich aber beim Schütteln etwas. Versetzt man sie mit pulverisirtem Kalihydrat, so tritt eine Reaction ein und man erhält nach einigen Stunden eine sehr aufgequollene dicke Masse von schmutziggelber Farbe, untermengt mit röthlichen Partien. Erwärmt man dann gelinde mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol von 40°, so erhält man eine hellgelbe Lösung und eine kleine Menge eines schweren, dunkelrothbraunen Oels setzt sich zu Boden. Dasselbe lässt sich leicht durch Decantation trennen und ist stark alkalisch. Es wurde nicht weiter untersucht. — Die alkoholische Lösung setzt beim Erkalten eine sehr leichte voluminöse Substanz ab, welche man durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von 36°, Wiederauflösen in möglichst wenig Alkohol von 40°, nochmaliges Krystallisiren und wiederholtes Waschen mit Alkohol und zuletzt mit Aether reinigen kann. Der Aether kann dann nur durch längeres Stehen im Vacuo über Schwefels. herausgeschafft werden.

Die neue Substanz ist im lufttrocknen, möglichst ätherfreien Zustande ein sehr zartes, weisses, krystallinisches, stark hygroskopisches, in W. unlösliches, und schwer damit zu befeuchtendes, aber am Ende dadurch zersetzbares, in kaltem Alkohol und Aether sehr wenig, aber in heissem Alkohol und Aether sehr reichlich mit gelblicher Farbe lösliches Pulver. Die Lösungen sind neutral. In der Hitze schmilzt die Verbindung und entwickelt Dämpfe, die erst nach Knoblauch, später nach Schwefelkohlenstoff und zuletzt nach Aethal riechen, weiterhin entzündet sich die Substanz und verbrennt unter Zurücklassung einer, viel Schwefelkalium enthaltenden alkalischen Kohle. Bei Analyse dieser Verbindung sind die Wägungen der eben erst getrockneten Substanz in verschlossenen Röhren vorzunehmen. Die Verbrennung wurde mit chromsauren Bleioxyd angestellt und durch einen Sauerstoffstrom beendigt. Der Wasserstoff wurde in einem besondern Versuche bestimmt, in dem man die Verbrennungsröhre sehr sorgfältig trocknete, sogleich das Gemenge der Substanz mit chromsaurem Blei hineinbrachte und die Röhre dann durch chroms. Blei, gemengt mit wenig Kupferfeilspänen voll füllte. — Der Schwefel kann nicht durch Königswasser bestimmt werden, da dieses Chlorschwefel bildet. Salpeters. zersetzt die Verbindung unter Entwicklung von salpetriger Säure und Abscheidung von Aethal, oxydirt aber den Schwefel nicht vollständig. Man muss daher die Oxydation in der Verbrennungsröhre durch ein Gemenge von kohlensaurem Natron, chlorsaurem Kali- und Kupferoxyd vornehmen, den Verbrennungsrückstand

sogleich mit heissem W. auslaugen, die Lösungen mit Salzs. ansäuren und durch Chlorbaryum fällen. — Das Kali bestimmt sich leicht, da bei vorsichtiger Verbrennung fast alles Kali der Verbindung als schwefelsaures Kali zurückbleibt, so dass man nur den Kapselinhalt mit etwas verdünnter Schwefels. nachzuwaschen braucht. — Die Analyse ergab:

C	57,00	34	57,18
H	9,29	66	9,26
O	2,31	1	2,23
S	18,04	4	18,04
KO	13,36	1	13,29

Die Verbindung ist also = C_{32} H_{66} O, 2 CS_2, KO d. h. ein den xanthogensauren Kali ganz entsprechendes Salz, worin Cetyloxyd die Stelle des Aethyloxyds einnimmt.

Das Barytsalz der neuen Säure lässt sich eben so direct durch Einwirkung von Baryt auf die Lösung des Aethals in Schwefelkohlenstoff darstellen. Es enthält 30,9 p. c. Baryt (Rechnung 30,2).

Die alkoholische Lösung des Kalisalzes giebt mit den alkoholischen Lösungen von Sublimat einen sehr weissen, käsigen, beim Auswaschen sich zersetzenden N.; salpeters. Silber einen zeisiggelben, sehr schnell schwarz werdenden N.; essigs. Blei, einen weissen, ebenfalls mit der Zeit sich schwärzenden N.; Zinksalze einen weissen, gallertartigen N. — Xanthogensaures Kali fällt Zinksalze gar nicht und der Silberniederschlag ist beständiger.

Lässt man einige Krystalle von xanthogens. Kali in verdünnte Salzs. fallen, so wird die Flüssigkeit milchig und Xanthogens. setzt sich ab. Die neue Säure verhält sich anders, ihr Kalisalz wird in verdünnter Salzs. elastisch, erst fleischfarbig, dann wieder weiss und die ungelöst bleibende weisse Substanz ist nichts als Aethal, so dass man also die neue S. auf diese Weise nicht unzersetzt abscheiden kann. *(Annal. de Chem. et de Phys. trois Sér. VI.* 1842. *Dec. p.* 494—501.*)*

Dr. C. G. Lehmann, über die Wichtigkeit der Fette bei der thierischen Stoffmetamorphose und bei der Milchgährung.

Den Verf. haben vielfache Versuche, die er über die Umwandlungen anstellte, welche die Fette bei der Entwicklung des Vogeleies, bei der Verdauung und Chylification und bei den Metamorphosen des Blutes und seiner Bestandtheile erleiden, zu der Meinung geführt, dass die Fette einer der wichtigsten Faktoren der ganzen thierischen Stoffmetamorphose sind. Ja man wird vielleicht nach den hier und später mitzutheilenden Versuchen nicht abgeneigt sein, das Axiom aufzustellen, dass die nähere Sphäre des Lebens im thierischen Organismus nur durch die Concurrenz von Pro-

teinverbindungen, Fetten und stickstofffreien Materien (in denen der Wasserstoff zum Sauerstoff sich wie im Wasser verhält) bestehe.

Ehe sich der Verf. umständlicher damit beschäftigte, die chemischen Umwandlungen der Fette bei der Verdauung, Chylification u. s. w. zu untersuchen, dünkte es ihm vortheilhafter zunächst zu erfahren, ob nicht auch bei einigen Umwandlungsprocessen ausserhalb des thierischen Organismus oder der Lebenssphäre sich Erscheinungen auffinden lassen, welche durch die Gegenwart des Fettes bedingt würden, und an denen sich analoge Umwandlungen der Fette wahrnehmen liessen, wie im thierischen Körper. Die nächsten Versuche, die er zu dem Zwecke anstellte, bestanden ganz einfach darin, dass er jene oben erwähnten drei Potenzen, eine Proteinverbindung, ein Fett- und eine Zucker- oder Stärkemehlart bei einer Temperatur von 35 bis 38° C. auf einander einwirken liess. Dieses Gemisch ist es, welches unter verschiedenen Bedingungen die verschiedenartigsten Veränderungen erleiden kann.

Die Bildung freier Säure unter der gegenseitigen Einwirkung jener drei organischen Stoffe musste alsbald darauf hinleiten, diesen Process mit dem der Milchgährung oder sogenannten schleimigen Gährung zu vergleichen. Um über das Verhältniss dieser beiden Processe einigermaassen ins Klare zu kommen, untersuchte L. nicht blos die etwa bei beiden sich zeigenden Umwandelungsproducte, sondern liess auch reinen Käsestoff, Eiweissstoff ohne Fettzusatz auf Milchzucker einwirken, war aber auf diese Weise keine Säuerung und demnach auch keine Milchgährung hervorzubringen im Stande.

Obwohl die Untersuchungen Peligot's über die Milchgährung ein so helles Licht verbreitet haben, und obgleich es klar schien, dass die Proteinverbindungen bereits eine gewisse Umwandlung erlitten haben müssten, ehe sie aus Zucker und dergl. Milchsäure zu erzeugen im Stande sind, so stellte sich L. doch fettfreien Käsestoff aus der Milch so wie künstlichen Käsestoff (nach Scherrer's Angaben) aus Eiereiweiss oder Bluteiweiss und Alkali dar, setzte diese für sich im feuchten Zustande oder bereits mit Zucker gemengt der Einwirkung der Luft und der Wärme aus, ohne aber mit denselben trotz aller Cautelen die Bildung von Milchsäure bewirken zu können. Fast misstraute er seinen Beobachtungen, da doch allen bekannten Thatsachen nach die Milchgährung ohne Gegenwart von Fett vor sich gehen musste, bis E. Mitscherlich das Factum bestätigte, indem er der königl. Akademie die Mittheilung machte, dass keine Milchgährung ohne Gegenwart von etwas Milch möglich sei.

Was nun speciell die über diesen Gegenstand angestellten Versuche betrifft, so verwendete L., um zunächst die einfachsten Bedingungen festzuhalten, gewöhnliches Eiereiweiss, welches bei einer Temperatur von 50° C. eingetrocknet und entwässert worden war, mit heissem Aether extrahirtes Eidotterfett und Milchzucker mit etwas Aetzkali oder kohlensaurem Natron zu den Versuchen, und brachte diese festen Stoffe mit der 20 bis 50fachen Gewichtsmenge Wasser

in sogenannte Zuckergläser, die zur Abhaltung des Staubes und des zu regen Luftwechsels mit Papier überbunden wurden; im Backofen wurde das so vorbereitete Gemisch einer Temperatur zwischen 34 u. 40° C. ausgesetzt, wobei es sehr nothwendig ist, darauf zu achten, dass die Temperatur nicht viel niedriger falle. Die entstandene freie Säure wurde von Zeit zu Zeit durch etwas kohlens. Natron (selten Aetzkali) gesättigt.

Nachdem sich L. durch mehrfache Versuche davon überzeugt hatte, dass das Fett allein eben so wenig im Stande sei, den Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln, als das Protein allein, und dass eine gewisse Menge Albumin und Fett endlich aufhören den Milchzucker zu metamorphosiren, so dunstete er zunächst eine grosse Quantität Eiereiweiss bei ungefähr 50° C. ein und trocknete es vollends bei 100° C. Dieses so erhaltene trockene, aber noch lösliche Albumin wurde pulverisirt und in einem wohlverschlossenen Gefässe zu den Versuchen aufbewahrt. Zuvörderst suchte er die in diesem enthaltene Quantität aschenextractivstoff- und fettfreien Albumins zu bestimmen, was nicht so leicht durch Ausziehen mit Alkohol und Wasser geschehen kann, da sich in diesen Menstruen wegen der Gegenwart von freiem Alkali immer etwas Albumin mit auflöst. Zu dem Zwecke ward eine abgewogene Menge von dem getrockneten Eiereiweiss wieder in 10 Theile Wasser gelöst, in welchem zuvor ein Theil Salmiak gelöst war; durch den Salmiak wird das Eiweiss vollständiger aufgelöst, beim Kochen aber auch weit vollständiger coagulirt und zwar nicht blos deswegen, weil das mit dem Albumin verbundene fixe Alkali sich mit dem negativen Theile des Salmiaks verbindet und das Ammoniak beim Erhitzen entweicht und somit kein Albumin in Lösung erhalten kann, sondern auch weil überhaupt aus einer Salzlösung das Eiweiss vollständiger coagulirt wird. Das so erhaltene coagulirte Albumin wurde auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gegeben und mit Wasser ausgesüsst, getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Von dem vom Filter entfernten Albumin ward nun eine abgewogene Quantität mit Alkohol und endlich mit Aether ausgekocht, dann wiederum gewogen und der Gehalt an Mineralstoffen durch Verbrennen bestimmt. Nach 2 Versuchen enthielt das zu den Gährungsversuchen bestimmte Eiweiss 92,748 pCt. Protein. Bei den alsbald mitzutheilenden numerischen Verhältnissen zeigen die Zahlen nicht das trockne Eiweiss an, sondern sind sogleich für das reine Protein berechnet.

Als Fett bediente sich L. zu diesen quantitativen Versuchen des Dotteröls, theils weil er davon gerade eine grössere Menge vorräthig hatte, theils weil ihn dessen Umwandlung, wegen des Vergleichs mit der Umwandlung im bebrüteten Ei am meisten interessirte, und auch deshalb, weil dieses Fett sich am leichtesten in einer wässrigen Flüssigkeit vertheilen lässt. Dasselbe war übrigens aus eingetrocknetem Eidotter durch Extraction mit kochendem Aether und Alkohol, Wiederauflösen in Aether, Filtriren und Eintrocknen im Wasserbade erhalten worden.

Unter den stickstofffreien, dieser Umwandlung fähigen Stoffen

wendete L. zu diesen quantitativen Bestimmungen den Milchzucker an, theils weil dieser sich sehr rein erhalten lässt, theils weil er auch nicht so leicht wie andere Zuckerarten in eine andere Gährung übergeht. Der zu diesen Versuchen verwendete Zucker war durch Umkrystallisiren gereinigt und bei + 50° C. getrocknet worden, er enthielt 0,358 pCt. Asche.

Diese drei Stoffe wurden genau abgewogen und mit Wasser übergossen; zur vollkommneren Lösung des Albumins wurde noch etwas kohlensaures Natron zugesetzt, dessen Gewicht natürlich ebenfalls bestimmt wurde; das Fett wurde in der Flüssigkeit durch gehöriges Umschütteln möglichst fein vertheilt und das Gemisch in den Brutofen gebracht. Sobald die Flüssigkeit angefangen hatte, Lakmuspapier deutlich zu röthen, ward sie mit einer abgewogenen Menge einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, deren Gehalt an Natron genau bestimmt worden war, so dass man hierbei immer ziemlich bestimmt controliren konnte, wie viel Milchzucker in einer bestimmten Zeit gesäuert worden war, und zugleich auch ungefähr berechnen, ob überhaupt noch Milchzucker nach wiederholter Säuerung und Neutralisation der Flüssigkeit in dieser enthalten sei. Bei dieser Berechnung nahm L. freilich an, dass der krystallisirte Milchzucker eine gleich grosse Gewichtsmenge Milchsäurehydrat gebe; wir werden weiter unten sehen, in wie weit diese Rechnung richtig sein kann.

Wenn keine Säuerung mehr eintrat, so wurde eine neue Quantität Milchzucker zugesetzt und diess so oft, als sich nach Zusatz von Milchzucker noch saure Reaction einstellte. Wurde Milchzucker durch das Gährungsgemisch nicht mehr umgewandelt, so geschah ein neuer Zusatz einer abgewogenen Menge von Dotteröl; hierauf ging der Gährungsprocess wiederum längere Zeit wie früher von Statten; die Säure wurde neutralisirt und von Zeit zu Zeit wieder Milchzucker zugesetzt. Auf diese Weise wurde mit dem Zusatze von Sodalösung, Milchzucker und Dotteröl fortgefahren, bis endlich das Albumin so verändert war, dass es der weitern normalen Umwandlung nicht mehr vorstehen konnte, d. h. bis keine Säuerung mehr zu erzielen war. In einem vom 28. Septbr. bis 2. Decbr. dauernden Versuche dieser Art wurden durch 0,34 Albumin unter Consumtion von 1,37 Dotteröl 7,109 Milchzucker in Milchsäure verwandelt; also auf 100 Albumin 414,8 Oel und 2088 Milchzucker.

Suchen wir das Verhältniss auf, in welchem die Kohlenstoffmengen in den bei diesem Processe fungirenden Stoffen stehen, so ergiebt sich ein ziemlich einfaches Verhältniss:

100	Albumin enthält	= 55,5	Kohlenstoff	=	1.
414,8	Oel ungefähr	= 331,8	-	=	6.
2088	Milchzucker	= 844,0	-	=	15.

Nehmen wir ferner das Atomgewicht des Proteins = 6580 und das des Milchzuckers = 2267 an, so würde sich aus vorstehenden Zahlen ergeben, dass 1 At. Protein (48 At. C. enthaltend) im Stande sei 60 At. Milchzucker (720 At. C. enthaltend) in Milchsäure umzuwandeln. Rücksichtlich der atomistischen Verhältnisse des Dotteröls

ist natürlich durchaus keine Rechnung zulässig, da dasselbe ein Gemenge verschiedener Fette in höchst variabeln Verhältnissen constituirt.

Durch die Mittheilung der angeführten Beobachtung, die mehr oder weniger mit mehreren angestellten Versuchen übereinstimmt, wollte L. zunächst die Nothwendigkeit des Fettes bei diesem Processe und die nur an bestimmte chemische Proportionen gebundene Fähigkeit dieser Fermente, den Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln, zu erweisen suchen. Die Schwierigkeit, die Gährungsgemische immer unter völlig gleichen Verhältnissen zu erhalten, die lange Dauer jedes einzelnen Processes und die Leichtigkeit, mit welcher ein solches Gemisch in eine andere Umwandlung oder in wahre Fäulniss übergeht, sind die Gründe, dass vorläufig nur diese Mittheilung gemacht werden konnte.

Es folgen nun in aller Kürze die Resultate, zu welchen L. in Bezug auf diesen Process gelangt ist, welcher die Grundlage zu den Untersuchungen bildet, die der Verf. bereits über Verdauung u. s. w. angestellt hat und zu vollenden im Begriffe ist.

Bedingungen zu dieser Gährung. Proteinverbindungen. Nicht nur löslicher Käsestoff und Eiweiss sind bei Gegenwart von Fett im Stande, den Milchzucker und ähnliche Stoffe zu metamorphosiren, sondern auch dieselben Stoffe, so wie Fibrin (arterielles und venöses) und Globulin im coagulirten Zustande; ja auch durch reines Protein wird eine Säuerung des Zuckers bei Gegenwart von Fett bewerkstelligt. Merkwürdig ist es, dass nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen alle jene Stoffe nur gleich grosse Quantitäten Milchzucker zu säuern im Stande zu sein scheinen.

Fette. Die Stelle des Eidotterfettes können alle anderen nicht verseiften und auch phosphorhaltigen Fette vertreten, Zellgewebfett, eintrocknende und nicht eintrocknende Pflanzenöle, Butterfett, Phocänin, Margarin, Elain, die phosphorhaltigen Fette des Gehirns, der nicht verseifbare Theil des Dotterfetts. Eiweiss ohne Fett kann allerdings nach sehr langer Zeit, d. h. nachdem sich das Eiweiss vollkommen verändert hat, eine Säuerung des Milchzuckers bedingen; in den meisten Beobachtungen trat erst nach 2 bis 3 Monaten etwas freie Säure ein; merkwürdig dabei war indessen, dass das Eiweiss trotz der Temperatur von 37° C. nicht in die gewöhnliche Fäulniss übergegangen war, und auch der Zucker sich noch unverändert fand; mikroskopische Pflänzchen fanden sich auch nicht in der nur etwas bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Mit Alkohol und Aether oder mit verdünnter Kalilauge entfettete thierische Häute vermögen nur wenig Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln; 100 Th. mit Aether entfettete Hausenblase vermochten (im Mittel von 3 Versuchen) nur 30·2 Th. Milchzucker zu säuern. Aehnlich verhält sich Leim. Andere stickstoffhaltige Körper, wie Pflanzenalkaloide u. s. w., können die Stelle des Protein nicht vertreten.

Säuernde Substanzen. Milchzucker und Krümelzucker werden am schnellsten metamorphosirt, langsamer Rohrzucker und noch langsamer Stärkemehl; Gummi wird aber bei diesem Processe nicht verändert; ja es verlangsamt sogar die Metamorphosen der anderen

Stoffe. Das Stärkemehl wird nicht erst in Zucker, sondern unmittelbar in Milchsäure umgewandelt.

Eine Temperatur von 35 bis 40° C. ist am günstigsten für den Beginn und den Fortgang dieser Gährung; leicht bilden sich bei höherer oder niederer Temperatur fremdartige Producte. Wasser muss natürlich, wie bei jeder Gährung, in genügender Menge vorhanden sein. Luftzutritt ist nur zum Beginn der Gährung in höchst geringem Grade nothwendig; bei zu viel Luftzutritt stellt sich leicht Essiggährung oder Fäulniss und Bildung von Schimmel, Hefe, Infusorien u. s. w. ein. Gegenwart von ein Wenig freien Alkalis befördert den Gährungsprocess, dagegen verlangsamt ihn mehr freies Alkali ausserordentlich. Alkalisalze wirken je nach ihrer Art und Menge bald befördernd bald hindernd auf diesen Process.

Producte dieser Gährung. Lösliches Eiweiss, welches 5 Monate hindurch zur Milchsäurebildung gedient hatte, zeigte sich nach Verlauf dieser Zeit wenigstens grösstentheils noch völlig unverändert. Die Quantitäten Albumins, deren ich mich bedient hatte, um die Menge dadurch metamorphosirbaren Zuckers zu bestimmen, waren zu gering, als dass ich deren Umwandlung bereits hätte studiren können. Fermentkügelchen oder Fadenpilze, Schimmel u. s. w. bilden sich bei dem Processe, sobald er nur gehörig geleitet worden ist, durchaus nicht. Das Erscheinen solcher organisirter Körper ist nur zufällig. Coagulirtes Eiweiss wird durch den Akt dieses chemischen Bewegungsprocesses unter gewissen, noch nicht recht klar gewordenen Bedingungen in den löslichen Zustand zurückgeführt. Auch Fibrin kann in Albumin umgewandelt werden. Die Fette werden bei diesem Processe wenigstens grösstentheils in Fettsäuren umgewandelt; indessen entstehen nicht immer die entsprechenden Fettsäuren; aus Elain entwickelt sich z. B. zuweilen Buttersäure. Die phosphorhaltigen Fette verlieren ihren Phosphor. Aus Stärkemehl und Zucker bildet sich in der Regel Milchsäure; indessen entstehen unter gewissen Verhältnissen an der Stelle der Milchsäure zwei andere nicht krystallisirbare Säuren, von denen die eine mit Kalk ein in Alkohol lösliches, nicht krystallisirbares, die andere dagegen ein nur in Wasser lösliches, schwer krystallisirbares Salz liefert. Eine Gasentwicklung wird nur dann bemerkt, wenn der Process nicht den normalen Verlauf genommen hat; so beobachtete ich z. B. mehrmals Entwicklung von Kohlenwasserstoff; dann fand ich aber immer auch Infusorien in der gegohrenen Flüssigkeit. Kohlensäure entwickelt sich häufiger, aber nur in höchst geringer Menge. (*Simon's Beiträge zur physiolog. Chemie Bd. I. pag.* 62—76.)

Ueber den in Wasser löslichen Bestandtheil des Roggenmehls, von W. Heldt.

Behandelt man Roggenmehl mit Alkohol, so erhält man eine braungelbe, beim Erkalten sich sehr trübende Flüssigkeit, welche vom

unlöslichen Rückstande durch Filtriren und Auspressen getrennt werden kann. Nach Abdestilliren des Weingeistes bleibt eine gelbbraune, klebrige, nach Brod riechende Masse, welche nach Entfernung des Fettes durch Aether gelblichweiss wird. Wäscht man sie dann mit Wasser und trocknet zwischen Fliesspapier, so wird sie braun, riecht nach Brod, lässt sich zwischen den Fingern kneten und wird erst durch längeres Trocknen hornartig. Sie giebt bei der trocknen Destillation Ammoniak, reagirt schwach sauer, löst sich gar nicht in kaltem, wenig in heissem W. (die Lösung wird durch Bleizucker und Sublimat schwach getrübt), gut in kochendem Alkohol (die Lösung wird durch Wasser, Gerbsäure, Bleizucker und Sublimat gefällt), ferner unter Ammoniakentwicklung und Bildung von etwas Schwefelkalium in warmer Kalilauge, desgleichen unter Schäumen in erwärmtem Ammoniak. Die alkalischen Lösungen werden durch Essigsäure weiss gefällt. Concentrirte Salzsäure giebt eine purpurrothe, beim Erkalten undurchsichtig werdende Lösung. Salpetersäure giebt damit unter Entwicklung von Stickstoffoxyd eine gelbe, nach geschmolzner Butter riechende, durch Aetzkali im Ueberschusse rothbraun werdende, mit weniger Kali einen braunen, seifenartigen Niederschlag gebende Flüssigkeit. Essigsäure und andere verdünnte Säuren geben im Ueberschusse und in der Siedhitze Lösungen, aus denen beim Erkalten der grösste Theil flockig wieder ausscheidet und die durch Wasser, Alkalien und Blutlaugensalz fällbar sind. Der Körper hat die Zusammensetzung der Proteinverbindungen, denn er enthält:

C	56,38	56,15
H	7,87	8,06
N	15,83	15,83
Su. O	19,92	19,96

(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p. 198—200.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das Chondrin, von Schroeder. Für das Chondrin hat bekanntlich Mulder die Formel C_{32} H_{52} N_8 O_{14} angenommen, während Liebig nach Scheerer's mehr H gebenden Analysen C_{48} H_{80} N_{12} O_{20} ableitet. In Vogel's Analyse, der nur 48,97 C fand, hat offenbar ein Kohlenstoffverlust Statt gefunden. Scheerer's Wasserstoffüberschuss rührt daher, dass das Chondrin, wie der Leim, bei 100° noch etwas Wasser enthält, welches erst bei 120° völlig fortgeht. Das bei 120° getrocknete Chondrin giebt eine kleine Menge kohlensäurehaltiger Asche, wodurch nach einem Versuche so viel Kohlensäure zurückgehalten wird, dass der Kohlenstoffgehalt nach der Analyse um 0,4 p. c. zu gering ausfällt. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes gab die Verbrennung des bei 120° getrockneten und mit Alkohol ausgezogenen Chondrins durch Kupferoxyd und chroms. Kali (unter Anwendung von Bleioxyd zu Bindung des Schwefels) 49,93 C und 6,61 H, was genau mit der Rechnung nach Mulder's Formel übereinstimmt. — Behandelt man eine Auflösung von reinem Chondrin in destillirtem Wasser mit Chlorgas, so scheidet

sich ein leichter Niederschlag ab, der beim Trocknen meergrün und hart wird und bei 120° 46,11 C, 6,09 H, 13,71 N, 7,21 Cl enthält, was der Formel C_{22} H_{22} N_8 O_{14} Cl_2 entspricht, wodurch obige Formel bestätigt, zugleich aber gezeigt wird, dass Leim und Chondrin in ihrem Verhalten zu Chlor wesentlich verschieden sind, indem sich letzteres direct und ohne Zersetzung mit dem Chlor verbindet. (*Annal. der Ch. u. Pharm. XLV. p.* 52—55.)

Das Vorkommen von *Osmium-Iridium* im verarbeiteten Golde, worauf Wöhler vor einigen Jahren aufmerksam machte, ist auch von mir in der letzten Zeit einige Male bemerkt worden. Herr Goldarbeiter Mueller brachte mir Goldfragmente, in denen sich sehr kleine, die besten Feilen angreifende, dunkelgraue, auf den Magnet durchaus nicht wirkende Splitterchen fanden, welche sich auch durch die wenigen Versuche, die ihre kleine Quantität erlaubte, als *Osmium-Iridium* auswiesen. Die Ausscheidung solcher Splitterchen, aber immer nur in sehr kleinem Maassstabe, ist Herrn Mueller öfter vorgekommen — aber merkwürdigerweise immer nur in Legirungen, welche aus österreichischen Ducaten, fein Silber (Hannöv. Thalerstücken) und leonischem Kupferdraht zusammengesetzt waren, so dass also der Verdacht einer Absichtlichkeit hier wohl ganz wegfällt und eher die Vermuthung entsteht, dass sich im ungarischen Golde zuweilen kleine Mengen dieser Metalle finden. Dr. Weinlig.

Euphorbia maculata. Diese auf sandigen Feldern von Nordamerika z. B. um Baltimore wachsende jährige, 6—12 Zoll hohe Euphorbia, mit liegendem, sehr ästigem Stengel, deren entgegengesetzte, längliche, kurzgestielte, oben glatte, unten haarige und blässere Blätter häufig braun gefleckt und deren Blüthen achselständig und weit kürzer als die Blätter sind, wird im Infusum der trocknen Blätter häufig gegen Diarrhöe u. Dysenterie (stündlich ein Esslöffel eines Infusums von ℥j auf ℥vjjj für Erwachsene) von amerikanischen Aerzten in neuerer Zeit angewendet. Nach Zollikofer giebt die Pflanze ihr Wirksames sowohl an Wasser, als an verdünnten Weingeist ab. Die Hauptbestandtheile des Safts sind ein durch Aether ausziehbarer, durch Alkohol fällbarer cautchoucähnlicher Stoff, ein durch Weingeist ausziehbares, durch W. fällbares Harz, Gerbstoff und Gallussäure; ausserdem ein narkotisches Princip, welches sich aber nur im Milchsafte findet, während die adstringirenden Substanzen in der ganzen Pflanze verbreitet sind. Das Infusum enthält wohl nur die Gerbesäuren und vielleicht das narkotische Princip. (*American. J. of med. Sc.* 1842. *J. p.* 125.)

Salzsäure in den narkotischen Pflanzen. Nach Battley kommt nicht allein im Opium, sondern in allen narkotischen Pflanzen Salzsäure in nicht unbedeutenden Mengen vor, und zwar sollen enthalten 28 ℔. von frischem Lattich 43 Gran, Nachtschatten 1 3 4 Gr., Bilsenkraut im 2ten Jahre 1 3 5 Gr., dasselbe im ersten Jahre 1 3 59 Gr., Stechapfel 2 3 35 Gr. und Schierling 5 3 3 Gran. (*Amer. J. of med. Sc.* 1842. *Jan. p.* 203.)

Diospyros Virginiana. Die halbreifen Früchte dieses Baumes werden von Mettauer in Virginien als ein ganz vorzügliches Adstringens, besonders in Diarrhöen, Dysenterien und Hämorrhagien, äusserlich gegen Anginen u. s. w. empfohlen; er giebt sie im wässrigen Infusum (als Tisane), oder in einem damit bereiteten Syrup (wobei zu lange und starke Anwendung der

Hitze sehr zu vermeiden ist), oder als weinige (mit Portwein bereitete) Tinctur innerlich, äusserlich in der Form einer mit Weinessig bereiteten *Tinctura acetica*, als Gurgelwasser oder mit Leinmehl zu Cataplasmen gemacht. Die Gabe bei Erwachsenen kann für das concentrirte Infusum bis auf drei Esslöffel steigen. (*Dublin medic. press. No. CCX.*)

Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd. Schaffgotsch hat dazu bekanntlich Digestion mit Kalilauge empfohlen. Nach Scheerer ist diese Methode ungenau, besonders wenn noch Yttererde, Cer u. s. w. vorhanden sind; aber auch selbst nach Entfernung dieser letzteren wurden bei einer Analyse des Gadolinits durch Aetzkali bei aller Vorsicht nur 6 p. c. Beryllerde erhalten statt 10 p. c. — Dagegen erhält man hinreichend scharfe Resultate, wenn man, nach Abscheidung des Cers, Lanthans und der Yttererde das Gemenge von Eisenoxyd und Beryllerde mit kohlens. Ammoniak digerirt und aus der Lösung das Eisenoxyd sogleich durch Schwefelwasserstoffammoniak fällt. (*Poggend. Annal. LVI.*)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

ABBILDUNGEN

aller natürlichen Familien des Gewächsreichs

gezeichnet mit Beschreibung und einer Uebersicht der Gattungen begleitet, herausgegeben von

Dr. Adalbert Schnizlein.

Von diesem Werke, in welchem die officinellen Pflanzen besonders berücksichtigt werden, ist das erste Heft erschienen. Jedes Heft soll 20 Tafeln theilweise colorirte Abbildungen und eben so viele Textblätter enthalten. Der Preis eines Heftes ist zu 2 Rt. festgestellt worden, und wir hoffen zahlreichen Bestellungen, die in jeder Buchhandlung zu machen sind, entgegen sehen zu dürfen.

Bonn, im Febr. 1843.

Henry & Cohen.

Bei **E. Kummer** in Leipzig ist so eben erschienen:

Rabenhorst, L., populär-praktische Botanik, oder Anleitung die in Deutschland häufig wildwachsenden und gezogenen Gewächse kennen zu lernen, nebst einer Uebersicht des Gewächsreiches nach seiner organogenetischen Entwickelung. Mit 1 Tabelle. 8. 1 Rt. 27½ Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. April 1843. № 14.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von H. Rose. — Ueber einige unterschwefelsaure Salze, von Rammelsberg. — Croockewit, über die Zusammensetzung des Inulins. — Ueber das Proteintritoxyd, von Schroeder. — Ueber die Zusammensetzung des Leims, von v. Goudoever. — Ballot, über das Xyloidin. — Ueber die Pyrogallussäure, von Stenhouse.

KL. MITTH. Ueber das Fuselöl des Getreidebranntweins und die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure. — Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde. — *Mixtura anglicana* und *chlorata*.

Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von H. Rose.

Sowohl aus den früheren Versuchen von H. Rose, als aus den neuesten von Wurtz (Centralbl. 1842. p. 905) geht hervor, dass die unterphosphorigs. Salze 2 At. W. enthalten, welche sich ohne Zersetzung nicht austreiben lassen. Bei Erhitzung der Salze entweicht ½ At. dieses Wassers und 1½ At. werden zersetzt, indem Phosphorwasserstoff fortgeht und ein pyrophosphors. Salz ($P_2 O_5 + 2 RO$) zurückbleibt, während durch Oxydation mittels Salpeters. unmittelbar metaphosphors. Salze ($P_2 O_5$, RO) entstehen. — Wurtz hat a. a. O. S. 914 erklärt, dass er die frühere Ansicht Rose's, wonach die phosphorige S. als eine der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung von Phosphors. und Phosphorwasserstoff ($P_2 O_5 + P_2 H_8 O = 2 P_2 O + 4 H_2 O$) betrachtet werden kann, nicht theilt. H. Rose erklärt, dass er wegen der Analogie mit der phosphorigen S. diese Ansicht jetzt ebenfalls verwerfe, obgleich die von Wurtz angeführten Gegengründe nicht Stich halten, wie weiter unten gezeigt werden wird. Er zieht es vor, die unterphosphorige Säure ganz einfach als Oxydationsstufe des Phosphors anzusehen.

Die phosphorige S. hat nämlich in ihrem wasserhaltigen Zustande viele Aehnlichkeit mit der wasserhaltigen unterphosphorigen Säure, dass beide nur dadurch unterschieden werden können, dass man sie

mit Basen sättigt. Beim Erhitzen zeigt die wasserhaltige phosphorige Säure ganz dieselben Erscheinungen, wie die wasserhaltige unterphosphorige Säure. Sie verwandelt sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas in Phosphorsäure. Auch die phosphorigsauren Salze haben mit den unterphosphorigsauren Salzen in sofern Aehnlichkeit, als sie wie diese Wasser enthalten, welches zu ihrer Existenz nothwendig ist; dessen Gegenwart aber auf keine andere Weise erkannt werden kann, als durch die Analyse oder durch die Producte, welche sie beim Erhitzen liefern.

Wenn man nun die phosphorige Säure als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorwasserstoff oder mit $P_2 H_6 O$ und die phosphorigsauren Salze als phosphorsaure Salze betrachten wollte, die Phosphorwasserstoff neben feuerbeständigen Basen enthalten, so würden dadurch die Verhältnisse sehr verwickelt. Die phosphorige Säure bildet Salze, welche auf ein Atom der Säure, zwei Atome einer feuerbeständigen Base und entweder ein oder zwei Atome Wasser enthalten. Der zweite Fall ist der bei weitem häufigere. Im ersteren Falle entwickeln sie beim Erhitzen ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas, und man könnte sie betrachten als phosphorsaure Salze, in denen nur ein Theil der feuerbeständigen Base durch $P_2 H_6 O$ vertreten wird. Beim Erhitzen dieser Salze wird etwas Phosphorwasserstoff durch das Wasser des $P_2 H_6 O$ odydirt, und Phosphorsäure und freies Wasserstoffgas gebildet. Phosphorwasserstoff hat indessen eine grosse Neigung bei Gegenwart von einer bedeutenden Menge von feuerbeständigen starken Basen sich in Phosphorsäure und in Wasserstoffgas zu zersetzen. — Die phosphorigsauren Salze, bei deren Erhitzen 2 Atome Wasser zersetzt werden; und die sich dabei unter Wasserstoffgasentwicklung in phosphorsaure verwandeln, müsste man als mehr basische Salze ansehen, in denen die feuerbeständigen Basen zum Theil durch Wasser vertreten sind. Aber die Art der Zusammensetzung ist eine so unwahrscheinliche, dass man auf diese Ansicht vollständig verzichten muss. 4 Atome des Salzes würden nämlich wie ein phosphorsaures Salz zu betrachten sein, das aus 3 Atomen Phosphorsäure und 13 Atomen Base besteht; es ist nämlich $4 (P_2 O_3 + 2 RO + 2 H_2 O) = 3 P_2 O_5 + 8 RO + P_2 H_6 O + 4 H_2 O$.

Wenn diese Betrachtungen die Ansicht, dass die phosphorige Säure eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorwasserstoff sei, sehr unwahrscheinlich machen, so wird es dieselbe noch mehr, wenn man bedenkt, dass die der phosphorigen Säure entsprechenden Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor und Brom sehr charakteristisch sind, und ähnlichen Verbindungen mit dem Arsenik und dem Antimon gleichen, bei denen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen nicht fehlen.

Es ist Rose nicht geglückt, ungeachtet einer sehr grossen Menge von Versuchen, die Phosphorsäure in phosphorige oder in unterphosphorige Säure zu verwandeln, indem er sie auf mannichfaltige Weise mit Phosphorwasserstoffgas behandelte. Wasserfreie Phosphorsäure

absorbirt nicht Phosphorwasserstoffgas, ein Umstand, welcher freilich in sofern nicht sehr beweisend sein kann, als auch das trockne Ammoniakgas nicht von wasserfreier Phosphorsäure aufgenommen wird. Aber auch, wenn man Phosphorwasserstoffgas durch Phosphorsäure leitete, welche bis zur Syrupsdicke abgedampft worden, oder in grösseren Verhältnissen mit Wasser verbunden war, so wurde nichts davon absorbirt, und es konnte keine phosphorige Säure in derselben entdeckt werden, wenn eine Selbstentzündung des Gases sorgfältig vermieden wurde. Auch phosphorige Säure, zur Syrupsdicke abgedampft, absorbirt kein Phosphorwasserstoffgas.

Noch weniger aber, als die oben widerlegte Ansicht kann die von Wurtz aufgestellte richtig sein, nach welcher die Säure = (P_2 H_4) O_3 ist. Erstens wird die unterphosphorige S. eben so gut einbasisch sein und keine sauren Salze bilden können, wenn man sie auch als Oxyd des Phosphors ansieht. — Zweitens sind die von W. angenommenen Zersetzungsproducte (es sollen nämlich 3 At. unterphosphorige S. beim Erhitzen 2 P_2 O_5, 3 PO, PH_3, 3aq. u. 3 H geben) ganz willkührlich. Da beim Erhitzen der unterphosphorigsauren Salze unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung ein (pyro) phosphorsaures Salz zurückbleibt, und sich durch Oxydation mit Salpetersäure ein (meta) phosphorsaures Salz bildet, so folgt hieraus ganz einfach, dass von 3 Atomen unterphosphoriger Säure (wenn sie als Salz mit Basen verbunden sind) $1^1/_2$ At., und nicht 1 At. Phosphorsäure zurückbleiben. Die andere Hälfte des Phosphors bildet Phosphorwasserstoffgas, das gasförmig entweicht, aber durch die Hitze, welche zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist, zum Theil in Phosphor und in freies Wasserstoffgas zersetzt wird. Es bildet sich freilich dabei eine dem Phosphoroxyd entfernt ähnliche Substanz, die hartnäckig bei dem phosphorsauren Salze zurückbleibt, und sich nicht auflöst, wenn man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Dieselbe ist aber sehr unbedeutend, offenbar nur zufällig und nach den früheren Versuchen von R. gewiss kein P_2O. Man könnte freilich annehmen, dass das Phosphoroxyd sich durch die Hitze in Phosphor und in Phosphorsäure zerlege, und dass dadurch die nicht unbedeutende Menge reinen Phosphors herrühre, der sich bei der Erhitzung zeigt, und den Wurtz gar nicht unter den Zersetzungsproducten erwähnt. Indessen dadurch müsste die Menge der rückständigen Phosphorsäure noch beträchtlicher werden.

Von der Zersetzung der reinen wasserhaltigen unterphosphorigen Säure bei erhöhter Temperatur in Phosphorsäure und in Phosphorwasserstoffgas erwähnt W. nichts, und giebt auch keine Erklärung dieser Zersetzung.

Wurtz unterstützt endlich die von ihm aufgestellte Ansicht durch die Thatsachen, dass Kali aus den unterphosphorigsauren Salzen Wasserstoffgas entwickle, wodurch dieselben in phosphorigsaure Salze verwandelt werden, so wie das bei der Reduction der Kupferoxydsalze durch unterphosphorigsaure Salze sich ebenfalls Wasserstoffgas entbinde.

R. hatte vor längerer Zeit gefunden, dass die Auflösungen der unterphosphorigsauren Salze durch Kochen mit starken Basen reines Wasserstoffgas entwickeln, und dass namentlich die Auflösung des unterphosphorigsauren Kalis durch Kochen mit Kalihydrat sich gänzlich in phosphorsaures Kali verwandelt.

R. hat die Versuche wiederholt, und ein ähnliches Resultat wie früher erhalten. Er konnte indessen deutlich bemerken, dass bei der Einwirkung der Kalilösung auf unterphosphorigsaures Kali zwei Perioden Statt finden. Die Wasserstoffgasentwicklung hört plötzlich bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit auf, fängt erst wieder an, wenn die Kalilösung sehr concentrirt wird, und hört gänzlich auf, wenn das Kali stark breiartig geworden ist. Bei der ersten Periode bildet sich phosphorigsaures Kali, das sich, ebenfalls unter Wasserstoffgasentwicklung, in phosphorsaures verwandelt, wenn die Kalilösung sehr concentrirt und fast bis zur Trockniss abgedampft wird. Früher konnte R. phosphorigsaures Kali vermittelst Kalilösung nicht in phosphorsaures verwandeln, unstreitig wohl, weil er zu wenig Kali oder die Lösung zu verdünnt angewandt hatte.

Diese Verwandlung eines unterphosphorigsauren Salzes in ein phosphorsaures glückt besonders nur bei dem Kalisalze. Wendet man unterphosphorigsaure Kalkerde an, so bekommt man vermittelst Kalilösung beim Kochen wohl Wasserstoffgas; es ist dem Verf. aber nicht geglückt, die Oxydation vollständig bis zur Bildung von Phosphors. zu bringen. Der Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, gab mit Quecksilberchloridauflösung Quecksilberchlorür.

Diese Wasserzersetzung erklärt sich am einfachsten durch die starke Verwandtschaft der Phosphorsäure zu den Basen. Nach Wurtz wird sie dadurch bewirkt, dass das zusammengesetzte Radical P_2H_4 seinen Wasserstoff verliert, und der Phosphor mit dem Sauerstoff phosphorige Säure bildet. Wir haben aber gesehen, dass die phosphorigsauren Salze durch Alkalien dieselbe Zersetzung erleiden.

Was die zweite von W. angegebene Thatsache anlangt, so hat R. früher bei Reduction von Gold- und Quecksilbersalzen durch unterphosphorige S. nie Wasserstoffentwicklung bemerkt, die doch hätte Statt finden müssen, wenn W's. Beobachtung an Kupferoxydsalzen richtig wäre. Die Kupferoxydsalze lassen sich durch unterphosphorigs. Salze schwerer reduciren, als die Salze des Quecksilbers und des Goldes. Aber die Reduction erfolgt vollständig beim Erhitzen in ganz fest verstopften Flaschen. Auch beim Kochen erfolgt die Reduction, ohne dass Rose die mindeste Entwicklung von Wasserstoffgas dabei wahrnehmen konnte. Er wandte eine Auflösung von unterphosphorigsaurer Baryterde an, von welcher er eine ungewogene Menge mit einem Ueberschusse von schwefelsaurer Kupferoxydauflösung in einer fest verschlossenen Glase bei erhöhter Temperatur behandelte. Er erhielt eine Mengung von schwefelsaurer Baryterde mit metallischem Kupfer. Letzterer konnte weder vollständig durch Kochen mit Salpetersäure noch mit Königswasser von ersterer getrennt werden; denn diese blieb nach dem Kochen etwas röthlich, sie wog 1,650 Grm.

Selbst durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali behielt die schwefels. Baryterde eine schwach röthliche Farbe, obgleich die geschmolzene Masse, mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure behandelt, durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer gab, dessen Menge indessen nicht bestimmt wurde. — Das aus der Auflösung gefällte Kupferoxyd wog 1,988 Grm., die 1,587 Grm. Kupfer enthalten. Würde die Reduction ohne Wasserstoffgasentwicklung erfolgt sein, so würden auf 100 Th. schwefelsaurer Baryterde 108,5 Theile reducirten Kupfers kommen. R. erhielt von letzterem etwas weniger, weil die gewogene schwefelsaure Baryterde Kupfer enthielt. — Würde indessen die Reduction unter Wasserstoffgasentwicklung erfolgen, so kämen auf 100 Theile schwefelsaurer Baryterde nur die Hälfte der angeführten Menge des reducirten Kupfers, also 54,2 Th.

Man sieht aus diesen Betrachtungen, dass die Ansicht von Wurtz über die Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure nicht annehmbar ist, und dass man die Säure ganz einfach als P_2O betrachten muss, wobei es allerdings auffallend bleibt, dass sie eine so starke Säure ist und dass ihre Salze das W. so fest halten, was uns aber zu Annahme so ungewöhnlicher Formeln noch keineswegs berechtigen kann. *(Pogg. Ann. LVIII. p.* 301—314.)

Ueber einige unterschwefelsaure Salze, von Rammelsberg.

Der Verf. hat einige früher von Heeren nicht untersuchte Salze der Unterschwefelsäure und besonders einige Verbindungen unterschwefelsaurer Salze mit Ammoniak dargestellt und analysirt.

Unterschwefelsaures Nickeloxyd. Durch Zersetzung von schwefelsaurem Nickeloxyd und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Es schiesst in langen dünnen Prismen von grüner Farbe an, und ist in W. leicht auflöslich. Beim Erhitzen bildet es schweflige Säure und schwefelsaures Nickeloxyd. Es enthält 22 p. c. NiO, ist also = $NiO, N_2O_5 + 6aq$ (22,97 NiO).

Unterschwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak. Setzt man Ammoniak zu einer Auflösung des Nickelsalzes, so fällt die Doppelverbindung sogleich als ein krystallinisches blaues Pulver nieder. Löst man sie durch Erhitzen in Ammoniak auf, so scheidet sie sich beim Erkalten im reinen Zustande aus. Die Verbindung bildet kleine prismatische Krystalle, an denen zwei Seitenflächen so breit sind, dass sie in der Regel als dünne Blättchen erscheinen, von einer schönen violettblauen Farbe. Sie wird vom Wasser unter Abscheidung von Nickeloxyd und Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Sie besteht aus:

NiO	23,36	1	23,30
S_2O_5		1	44,77
N_2H_6	30,09	3	31,93

Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre giebt dieses Salz freies Ammoniak, ein Sublimat aus schwefligsaurem und schwefelsau-

rem Ammoniak und einen theils gelben, theils schwarzen Rückstand, bestehend aus schwefelsaurem Nickeloxyd und Schwefelnickel.

Unterschwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak. Beim Vermischen einer concentrirten Auflösung von unterschwefelsaurem Kobaltoxydul mit Ammoniak und nachherigem Erhitzen erhält man einen grünen Niederschlag und eine violettrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten und Stehen rothe Krystalle absetzen. Beim Eindampfen trübt sie sich durch Abscheidung von Kobaltoxydhydrat, und zuletzt krystallisirt unterschwefelsaures Ammoniak heraus. Jene Krystalle bilden kleine rechtwinkelig vierseitige Prismen, welche nach kurzer Zeit braun werden und ihren Glanz verlieren. Mit Wasser behandelt, geben sie eine schwach röthliche Auflösung, welche, neben freiem Ammoniak, Unterschwefelsäure und eine geringe Menge Kobalt enthält, und einen grünen flockigen Niederschlag, welcher frei von Ammoniak ist, sich in Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Chlorentwicklung auflöst, und Unterschwefelsäure enthält. Er scheint ein basisches Oxydsalz zu sein. Das Doppelsalz besteht aus:

$Co_2\ O_3$	25,27	1	26,51
$S_2\ O_5$	44,60	2	46,09
$N_2\ H_6$	27,67	5	27,40
	97,54		100.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Es fällt beim Erkalten einer heiss gesättigten Auflösung von unterschwefelsaurem Zinkoxyd in Ammoniak nieder, und bildet kleine prismatische Krystalle. Vom Wasser wird es wie das Nickelsalz zersetzt. Es besteht aus:

ZnO	27,50	1	27,43
S_2O_5		1	49,19
N_2H_6	22,53	2	23,38
			100.

Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak. Diese Verbindung bildet sich auf gleiche Art, wie die übrigen; allein sie ist nicht leicht zum Krystallisiren zu bringen, da sich die Auflösung sowohl beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur wie in der Wärme, als auch durch Zusatz von Alkohol zersetzt. Es gelang zwar, auf die erstgenannte Art die Verbindung nach einiger Zeit in Form eines krystallinischen Pulvers zu erhalten, jedoch nicht frei von dem einfachen Salze und vielleicht auch von Kadmiumoxydhydrat. In W. erleidet das Salz dieselbe Zersetzung wie die vorhergehenden.

Unterschwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak. Beim Erkalten der Auflösung von unterschwefelsaurem Silberoxyd in Ammoniak schiesst diese Verbindung in Krystallen an, welche rhombische Prismen darstellen, deren sämmtliche Seitenkanten abgestumpft sind. Sie sind stark glänzend, wegen ihrer geringen Grösse jedoch nicht gut näher zu bestimmen. Am Lichte werden sie grau. Sie lösen sich in Wasser vollständig auf, und bestehen aus:

AgO	50,52	49,57	1	50,13
$S_2 O_5$		—	1	31,16
$N_2 H_6$		15,65	2	14,82
Aq			1	3,89
				100.

Beim Erhitzen giebt diese Verbindung Wasser, freies Ammoniak, ein Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak und zuletzt etwas freie schweflige Säure, während schwefelsaures Silberoxyd zurückbleibt. (*Pogg. Ann. LVIII. p.* 295—299.)

Croockewit, über die Zusammensetzung des Inulins.

Bekanntlich fand Mulder das Inulin aus *Taraxacum* und *Helenium* = $C_{24} H_{40} O_{20}$, also der Stärke polymerisch; Parnell dagegen giebt für das Inulin der *Dahlia* eine andere Formel. Der Verf. bestätigt beide Resultate, so dass beide Arten von Inulin verschieden sind. Das Dahlieninulin ist nämlich in seiner leicht löslichen Modification sowohl, als in der schwerlöslichen = $C_{24} H_{42} O_{21}$. Uebrigens scheint es noch mehrere Abänderungen des Inulins zu geben, durch welche jene beiden Inulinarten gleichsam in einander übergehen; der Unterschied liegt nur im Wassergehalte.

Das untersuchte Dahlieninulin war im Januar aus geschälten, in Stücken zerschnittenen, mit kaltem W. ausgezogenen Dahlienwurzeln dargestellt, indem man sie mit W. auskochte, das Filtrat, welches beim Erkalten nichts absetzte, abdampfte und den Rückstand mit W. behandelte, wobei das Inulin zurückblieb; durch Behandlung mit kochendem W. lässt sich dieses Inulin in eine schwerlösliche Modification *a*, welche beim Erkalten als weisses Pulver niederfällt, und eine leichter lösliche Modification *b*, welche nur durch Abdampfen gewonnen werden kann, trennen. — Auf gleiche Weise wurde das Inulin aus *Rad. Helenii* dargestellt; es bildet nur eine Modification, die beim Erkalten der heissen Lösung niederfällt, und wurde durch Alkohol von anhängendem Helenin gereinigt:

	Dahlieninulin.			Heleniuminulin.	
	a bei 120°	*a* bei 160°	*b* bei 140°	bei 130°	
C	43,95	43,94	44,01	44,30	44,41
H	6,20	6,28	6,21	6,23	6,26
O	49,75	47,78	49,78	49,47	49,33

Man sieht, dass das Heleniuminulin hier etwas weniger Kohlenstoff gab, als bei Mulder, so dass es fast durch $C_{24} H_{41} O_{20}$ ½, also durch eine Mittelstufe, ausgedrückt werden kann. Es ist nicht zu leugnen, dass die Länge des Kochens (bei 15stündigem Kochen geht Inulin ganz in Zucker über) und andere Umstände der Darstel-

lungsweise wesentlichen Einfluss auf den Wassergehalt des Inulins haben können. Mit dem Wassergehalte nimmt die Löslichkeit des Inulins zu; aus süssen Wurzeln scheint löslicheres, aus nicht süssen weniger lösliches Inulin gewonnen zu werden, doch geht durch öftere Behandlung mit heissem Wasser die eine Art in die andere über. Die Extracte von *Helenium* und *Taraxacum* enthalten wahrscheinlich nur noch wenig Inulin, sondern statt dessen Zucker.

Warme Inulinlösungen reduciren nicht allein Silber- und Kupfersalze, sondern selbst Bleizucker bei Gegenwart von Ammoniak. Im letztern Falle entsteht zugleich Ameisensäure. In salpetriger Salpetersäure löst sich das Inulin auf, ohne dass W. aus der Lösung Xyloidin fällt.

Beide Inulinarten wurden nun aus gleich concentrirten warmen Lösungen durch gleiche Mengen von Bleizucker und Ammoniak in einer kohlensäurefreien Atmosphäre gefällt, die N. abfiltrirt, ausgepresst, vom Filter genommen und über Schwefels. und Kali einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur und einige Stunden bei 100° getrocknet, wobei sie etwas zusammenflossen.

	Inulinbleioxyd aus Helenium.		Desgl. aus Dahlien.	
C	21,52	19,13	25,20	17,38
H	2,85	2,39	3,32	2,16
O	22,56	20,61	27,56	18,32
PbO	53,07	57,87	43,92	62,14

Die erste Bleiverbindung des Alantinulins ist also $= C_{24} H_{36} O_{18}$, 3 PbO (52,02 Bleioxyd), die zweite $= C_{24} H_{36} O_{18}$, 4 PbO, aq (58,41 Bleioxyd). Dagegen die erste Verbindung des Dahlieninulins $= C_{32} H_{48} O_{24}$, 3 PbO (44,85 Bleioxyd), die zweite $= C_{32} H_{48} O_{24}$, 6 PbO (61,92 Bleioxyd).

Diese Verbindungen enthalten neben dem Inulin noch einen in kaltem W. löslichen Körper, welcher durch Zersetzung der in kaltem W. zertheilten Bleisalze durch HS, Verdampfen der filtrirten Lösung und Ausziehung des Rückstandes mit wenig kaltem W, erhalten wird, auch aus der von dem Bleisalze abfiltrirten Flüssigkeit gewonnen werden kann. Er ist dunkelbraun, nicht süss und stellt, durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser von anhängendem Inulin gereinigt, eine dunkelbraunrothe, zerreibliche, in Alkohol mehr oder minder lösliche Substanz dar. Aus Dahlien wird er in etwas grösserer Menge erhalten. Durch Einwirkung von Essigs. auf Inulin entsteht er nicht. Er kommt mit der Apoglucinsäure überein und es bildet sich also wahrscheinlich durch Einwirkung des Bleioxyds auf Inulin etwas Glucinsäure. — Die nach Ausziehung der Apoglucins. mit wenig kaltem W. zurückbleibende Substanz hat ganz das Verhalten und die Zusammensetzung des Inulins aus Alant; sie besteht aus:

	Dahlien.	Alant.
C	44,22	44,40
H	6,29	6,40
O	49,49	49,20

Es ergiebt sich also, dass das Inulin mit verschiedenem Wassergehalte durch verschiedene Darstellungsweise und aus verschiedenen Pflanzen gewonnen wird und daher keine constante Zusammensetzung hat; das reine Inulin ist $= C_{12} H_{20} O_{10}$; bei Verbindung mit Basen geht es z. Th. in Glucins. über, die beim Abdampfen an der Luft zu Apoglucins. wird. Das Inulin ist um so reiner und zuckerfreier, je schwieriger es in kaltem W. löslich ist. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLV. p. 184—192.)*

Ueber das Proteintritoxyd, von Schroeder.

Bekanntlich hat Mulder schon vor längerer Zeit durch Zersetzung des chlorigsauren Proteins mittels Ammoniak eine Substanz abgeschieden, die seiner Analyse nach $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$, also ein Oxyd des Proteins mit Wassergehalt ist. Er nannte dieselbe damals Oxyprotein. Seitdem ist derselbe Körper durch van Laer aus dem Protein der Haare wasserfrei dargestellt und bei derselben Gelegenheit auch ein niederes, ein Bioxyd des Proteins erhalten worden; Mulder selbst hat daher in seiner neuesten Notiz, worin er ankündigt, dass sein Oxyprotein sich stets im Blute finde und ein durch die Respiration in den Lungen entstandnes Oxyd des Proteins sei, den Namen *Tri-Oxyproteine* oder Proteintritoxyd gewählt. Es ist keine Frage, dass das Interesse an den Proteinverbindungen ein immer steigendes und daher jede Erweiterung unserer Kenntniss von denselben ein wahrer Gewinn für die physiologische Chemie ist.

Schroeder suchte zunächst das Atomgewicht des Proteintritoxyds festzustellen. Er stellte die Substanz ganz nach Mulder dar (Centralbl. 1840. S. 516), löste sie in verdünntem Ammoniak auf, verdampfte die braune Lösung zur Trockne, löste den Rückstand in W. und fällte die Lösung sowohl mit essigs. Bleioxyd, als mit schwefels. Silber; beide, flockige und bräunliche Niederschläge wurden gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet; sie bestanden dann aus:

	Silbersalz.			Bleisalz.		
C	45,51	80	46,24	45,21	80	46,44
H	6,01	126	5,94	5,69	126	5,97
N	12,85	20	13,39	14,00	20	13,44
O	24,70	31	23,45	23,55	31	23,56
RO	10,93	1	10,98	11,55	1	10,59

Diese Zusammensetzung stimmt ganz mit dem von Mulder analysirten Kupferoxydsalze überein. Das Proteintritoxyd ist also zweibasisch und in allen diesen Verbindungen nur die Hälfte des W. durch ein Metalloxyd ersetzt; woraus natürlich noch nicht folgt, dass die Existenz neutraler Salze unmöglich sei. — Das Proteintritoxyd ist also $= C_{80} H_{124} N_{20} O_{30} + 2 H_2O$ oder $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$ u. daher das Protein selbst jedenfalls $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$.

Behandelt man eine Auflösung von Proteintritoxyd in überschüssigem Ammoniak mit Chlorgas, so bildet sich viel Schaum, die Flüssigkeit entfärbt sich und setzt einen flockigen Niederschlag ab, der, gewaschen und bei 120° getrocknet, dem chlorigs. Protein sehr ähnlich ist. — Durch gleiche Behandlung einer Auflösung des Proteintritoxyds in Kali erhält man einen ganz ähnlichen Körper. Beide sind Verbindungen des Proteintritoxyds mit chloriger Säure, ganz analog der gleichen Verbindung des Proteins und des Proteinbioxyds:

	Aus Ammoniak		Aus Kali		
C	49,12	48,25	48,18	60	47,50
H	6,01	6,19	6,38	96	6,20
N		13,02	12,99	15	13,75
O				27	27,96
Cl	4,09	5,54	5,47	2	4,59

$= 3\,(C_{40}\,H_{62}\,N_{10}\,O_{15},\,H_2O) + 2\,Cl_2\,O_3$.

Löst man dieses Product in Ammoniak auf, verdampft zur Trockne und zieht den Salmiak durch Alkohol aus, so wird die Verbindung unter Gasentwicklung bräunlich, und man erhält kein höheres Proteinoxyd, sondern wieder das Hydrat des Proteintritoxyds (51,54 C und 6,88 H). *(Annal. der Ch. u. Ph. XLV. p.* 55–61.)

Ueber die Zusammensetzung des Leims, von v. Goudoever.

Bekanntlich hat Liebig nach Scherrer's Analysen für den Leim die Formel $C_{48}\,H_{82}\,N_{18}\,O_{18}$ angenommen, während Mulder aus seinen Analysen des Leims und auch der chlorigs. Verbindung desselben (Centralbl. 1840 S. 40) die Formel $C_{13}\,H_{20}\,N_4\,O_5$ oder $C_{52}\,H_{80}\,N_{16}\,O_{20}$ ableitet. — Der Verf. hat die Analysen mit reinem, durch Alkohol aus Hausenblasenlösung gefällten, keine wägbare Aschenmenge enthaltenden Fischleim wiederholt, und sich vorher überzeugt, dass der bei 100° getrocknete Leim bis 120° noch ohne Zersetzung etwas Wasser abgiebt, dass also Scherrer den Wasserstoff zu hoch gefunden hat. Die Verbrennung des bei 120° getrockneten Fischleims mit Kupferoxyd und chlors. Kali gab aber:

C	49,81	50,00	52	50,37
H	6,73	6,72	80	6,33
N			16	17,95
O			20	25,36

Kocht man reinen Leim 55 Stunden lang mit Wasser, so gelatinirt er beim Abdampfen nicht mehr, ist leicht in W. löslich, ballt sich in nicht ganz wasserfreien Alkohol und Aether zusammen und kann nach dem Trocknen leicht zu weissem Pulver zerrieben werden. Er hat dabei 1 At. W. aufgenommen:

C	49,50	49,56	52	49,67
H	5,56	6,54	82	6,39
N	17,36	17,36	16	17,69
O	26,58	26,54	21	26,25

Ganz dieselbe Verbindung erhält man, wenn chlorigs. Leim in Ammoniak gelöst, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, oder Leimlösung geradezu mit Chlor behandelt, mit Ammoniak gesättigt und dann mit Alkohol ausgezogen wird. Behandelt man lange gekochte Leimlösung mit Chlorgas, so bilden sich zwei Verbindungen, eine schaumartige, oben schwimmende und eine gallertartige, zu Boden sinkende, welche beide beim Trocknen viel chlorige Säure verlieren.

Nach den Verbindungen des Leims mit Gerbsäure ist übrigens die Formel des gelatinirenden unveränderten Leims C_{13} H_{20} N_4 O_8 und vervierfacht sich nun bei der Hydratisirung durch Kochen und bei der Verbindung mit chloriger Säure. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLV. p. 62—67.)*

Ballot, über das Xyloidin.

Pelouze hält das Xyloidin für ein Stärkmehl, in dem 1 Aeq. W. durch Salpeters. ersetzt ist. Der Verf. zeigt indess, dass dasselbe zusammengesetzter Natur sein muss. Durch Kalilauge wird es in einen *löslichen* und einen unlöslichen Theil geschieden. — Durch Behandlung von Stärke mit wenig gewöhnlicher Salpeters. entsteht kein Xyloidin, wenigstens bildet sich bei Verdünnung der Lösung mit Wasser kein N. — Vermischt man Kartoffelstärke in einem Glasmörser allmälig mit rauchender Salpeters. (aber schnell und innig), bis alle Körnchen durch Reiben verschwunden sind, so erhält man eine durchsichtige Gallerte, aus der sich bei Behandlung mit W. das Xyloidin als weisses, grob körniges Pulver abscheidet, das ausgewaschen und bei 120° getrocknet wird. Aus 4,6 Th. bei 100° getrockneten Stärkemehls erhält man so 4,8 Th. bei 100° getrocknetes Xyloidin. Zu keiner Zeit der Bereitung entwickelt sich ein Gas, auch giebt die abgedampfte und mit Ammoniak gesättigte wässrige Flüssigkeit mit Kalksalzen keinen Niederschlag. — Der Gehalt an C und H in Xyloidin von verschiedenen Bereitungen ergab sich folgendermaassen:

C	37,97	37,01	37,55	36,45	36,48	36,80	36,62	36,95
H	4,92	4,92	5,01	4,68	4,71	4,62	4,77	4,73

Das X. wurde mehrmals mit Alkohol ausgezogen, und das Ungelöste bei 120° getrocknet, es bestand aus:

C	36,76	37,18	37,29	15	37,31
H	4,79	5,00	4,99	24	4,84
N	5,65	5,76	5,17	2	5,76
O				16	52,09

Die Xyloidinbildung würde sich hiernach so erklären: $5\,(C_{12}H_{20}O_{10}) - 2\,H_2O + 4\,N_2\,O_4 = 4\,(C_{15}\,H_{24}\,N_2\,O_{16})$,

Der in Aetzkali unlösliche Theil des Xyloidins enthielt nach verschiedenen Bereitungen: C 37,24 36,27 36,68

H 4,65 4,39 4,44

Die alkoholische Lösung gab mit Essigsäure einen weisslichen, flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen enthielt:

C	37,79	38,23
H	4,99	4,88

Das Verhältniss von C : H ist also sowohl in dem in Kali löslichen, als in dem unlöslichen Theile = 12 : 18. — Keine der Analysen stimmt mit der Formel von Pelouze überein, welche 35,19 C, 4,3 H, 6,79 N und 55,72 O verlangt. *(Ann. der Chem. u. Ph. XLV. p. 47—51.)*

Ueber die Pyrogallussäure, von Stenhouse.

Durch Destillation von Gallussäure oder Gerbsäure erhält man die Pyrogalluss. nur mit grossem Verluste frei von empyr. Oele. Besser ist folgende Darstellungsmethode, wenn man grössere Quantitäten sich verschaffen will:

Man behandelt fein gepulverte Galläpfel nach und nach mit kaltem Wasser, bis sie erschöpft sind. Die Auszüge verdampft man und trocknet sie stark ein. Die schwammige, zerfliessliche Masse, die im Geschmack und Farbe dem Catechu sehr ähnlich ist, erhitzt man in dem von Mohr zur Sublimation der Benzoësäure vorgeschlagenen Apparate 10—12 Stunden lang auf einem Sand-, besser aber Metallbad, indem man die Temperatur so nahe als möglich bei 184° C. hält, obschon sie gegen Ende der Sublimation um wenige Grade steigen kann. — Die Krystalle der Pyrogallussäure gehen durch das Filtrirpapier, welches das sie immer begleitende brenzliche Oel aufnimmt. Bei sorgfältiger Regulirung des Feuers fallen die Krystalle ganz weiss aus; wenn sie, was bisweilen eintritt, schwach gefärbt sind, so werden sie durch eine zweite Sublimation leicht gereinigt.

Diese Methode bietet den Vortheil dar, dass man mit einem Pfd. Extract oder mehr auf einmal arbeiten kann. Bei einem Versuche gaben 1380 Grm. getrockneten Extracts 69 Grm. vollkommen reine, und 74 Grm. etwas gefärbte Krystalle, im Ganzen also 143 Grm. = 10,3 pCt. Da nun die Galläpfel mehr als ihr halbes Gewicht in Wasser löslicher Materie enthalten, so ist die Quantität Pyrogallussäure, welche man daraus nach diesem Verfahren erhalten kann, sehr beträchtlich.

Die Pyrogallussäure hat einen sehr bitteren, dem des Salicins ähnlichen Geschmack; im reinen Zustande röthet sie Lakmuspapier nicht, wenn sie aber in einer zu hohen Temperatur sublimirt wurde, so ist sie von ein wenig einer flüchtigen Säure begleitet, welche eine Röthung des Lakmuspapiers veranlasst. Mit Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul liefert sie eine tief indigblaue Farbe, ohne N. Enthält das Oxydulsalz etwas Oxyd, so geht die Farbe bald in dunkelgrün über; bei reinem Salze bleibt die rein blaue Farbe sehr lange. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd entsteht eine gelblichrothe, mit Eisen-

chlorid eine viel lebhafter rothe Farbe, aber kein Niederschlag. Tröpfelt man Pyrogallussäure in Kalkmilch, so erscheint eine schön purpurrothe Farbe, die indessen bald in dunkelbraun übergeht. Mit Aetzbaryt färbt sie sich dunkelbraun und bald schwarz. Die Reactionen auf Eisensalze und Kalkmilch sind die besten Prüfungsmittel auf Pyrogallussäure und es kann dadurch die Gegenwart einer sehr geringen Menge derselben ausgemittelt werden. Sie ist sehr leichtlöslich in Wasser; die wässrige Auflösung wird, der Luft ausgesetzt, bald schwarz. Sie ist ferner leichtlöslich in Alkohol, obschon nicht in dem Grade, als in W. Der Geschmack der alkoholischen Lösung hat einige Aehnlichkeit mit Laudanum. Von verdünnter Schwefels. wird die Pyrogallussäure zuerst geröthet, alsdann geschwärzt. Jod ist ohne Wirkung, trocknes Chlor färbt die Krystalle der Säure schön roth, dann schwarz. Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von Pyrogallussäure, so entsteht eine hyacinthrothe Farbe, indem viel Salzsäure entweicht; es entsteht indessen kein Niederschlag und beim freiwilligen Verdampfen erhält man keine Krystalle, sondern nur eine röthliche, gummiartige Masse. Pyrogallussäure reducirt die Oxyde von Gold, Silber und Platin zu Metall und fällt sie vollkommen aus ihren Auflösungen. — Die bei 100° getrocknete sublimirte Säure besteht aus:

C	57,60	8	=	611,480	57,61
H	4,78	8	=	49,918	4,70
O	37,62	4	=	400,000	37,69
	100,00			1061,398	100,00

Ein Hydrat der Pyrogallussäure suchte man zu erhalten durch Auflösen sehr reiner Krystalle in sehr wenig W. und Verdampfen der Lösung im leeren Raume über Schwefels. Sie gab weisse seidenglänzende Nadeln, die jedoch ebenfalls wasserfrei waren, denn sie enthielten 4,97—4,79 H, 57,58—57,83 C.

Das durch neutr. essigs. Blei in der Kälte gefällte, unter Luftausschluss gewaschene und im Vacuo getrocknete Bleisalz enthielt:

C	24,51	8	=	611,480	24,89
H	2,28	8	=	49,918	2,03
O	16,03	4	=	400,000	16,30
PbO	57,18	1	=	1394,500	56,78
	100,00			2455,898	100,00

Das Mittel aus den Atomgewichtsbestimmungen gab für die Säure die Zahl 1044, was ziemlich nahe mit der berechneten Zahl 1061 übereinstimmt. — Es ist demnach erwiesen, dass die Formel der Pyrogallussäure $C_8 H_8 O_4$ ist und nicht $C_6 H_6 O_3$. Die erstere Formel, $C_8 H_8 O_4$, ist von dem verstorbenen R. C. Campbell gefunden worden*.

Setzt man zu einer Auflösung von Pyrollgallussäure einen einzigen Tropfen Ammoniak, so wird sie alkalisch und nimmt eine dun-

* Geiger's Pharm. V. Aufl. S. 859.

kelbraune Farbe an. Beim Verdampfen einer mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak versetzten Auflösung von Pyrogallussäure im leeren Raume schied sich die Säure in undeutlichen, dunkelbraunen Krystallen aus, die durch Zerreiben indessen heller braun wurden. Sie entwickelten beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Aetzkalk keine Spur von Ammoniak und bestanden aus:

C	55,38	55,58
H	4,83	4,96
O	39,79	39,46
	100,00	100,00

Die Reactionen des vermeintlichen pyrogallussauren Ammoniaks mit Eisensalzen und mit Kalkmilch stimmten genau mit denen der S. selbst überein. Es lässt sich hieraus schliessen, dass die Pyrogallussäure sich nicht mit Ammoniak verbindet, dass sie aber, in Berührung damit, etwas Sauerstoff aufnimmt.

Die Auflösungen der Pyrogallussäure werden durch Zusatz von etwas Kali ebenfalls alkalisch und noch dunkler gefärbt, als mit Ammoniak. Die Färbung tritt zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit auf und man sieht deutlich, dass sie Wirkung der Oxydation ist. Beim Verdampfen im leeren Raume erhielt man eine schwarze, gummige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Nach dem Auflösen der schwarzen Masse und Zusatz von Schwefelsäure entstand deutliches Aufbrausen, wie es scheint von entweichender Kohlensäure; eben so entwickelten sich reichliche Dämpfe von Essigsäure, die am Geruche leicht erkennbar waren. Wenn die Auflösung concentrirt ist, so schlägt sich ein wenig einer dunkelbraunen Materie nieder; in einer verdünnten Auflösung tritt diess nicht ein. Versucht man diesen N. auf einem Filter zu sammeln und ihn durch Waschen mit etwas kaltem Wasser von Schwefelsäure zu befreien, so löst er sich augenblicklich auf. Mit Natron beobachtet man ein ähnliches Verhalten der Gallussäure. Es ist demnach klar, dass die Pyrogallussäure durch Alkalien zersetzt wird, sich aber nicht damit verbindet und dass ihre sauren Eigenschaften sehr schwach sind. In dieser, so wie noch in anderer Beziehung steht sie der Pyromeconsäure sehr nahe.

Versetzt man essigs. Kupferoxyd mit Pyrogallussäure, so entsteht ein dunkelbrauner, sich schnell schwärzender N., der sehr leicht in W. löslich ist, so dass sich beim Waschen damit der grösste Theil auflöst. Die zuerst durch das Filter gehende Portion ist farblos, wenn sie aber einige Minuten steht, so wird sie dunkelbraun und setzt langsam einen neuen Niederschlag ab. Die zuerst gebildete Verbindung scheint durch Wasser zersetzbar zu sein.

Bringt man Pyrogallussäure zu einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali, so wird letztere augenblicklich gelblichbraun, dann dunkelbraun, fast undurchsichtig; es entsteht aber kein N. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. S. 1—7.)*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das Fuselöl des Getreidebranntweins und die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure. Bekanntlich hat KOLBE in diesem Fuselöle ausser den bereits von MULDER nachgewiesenen Bestandtheilen, dem Kornöle und dem Oenanthäther auch noch Margarinsäure gefunden. MULDER fand diess bestätigt, indessen nicht überall und in verschiedenem Grade, wie denn offenbar die Quantität und Qualität des Fuselöles sehr von der Art des Getreides, der Leitung der Destillation selbst, der etwaigen Anwendung von Butter oder Fett zu Verhütung des Uebersteigens u. s. w. abhängen mag. Die Fette der Getreidearten sind aber noch so gut wie gar nicht untersucht. — Die Margarins. des Fuselöles ist nach MULDER sehr schwer von anhängender Oenanthsäure zu reinigen. Die Margarinsäure könnte herrühren von einer Zersetzung etwa im Getreide vorhandener Margarinsäure, oder vielleicht auch von der Zersetzung der Oenanthsäure. Vergleicht man nämlich die vorhandenen Analysen sublimirter Oenanthsäure, so findet man stets einen grossen Wasserstoffüberschuss, der sich der Margarins. nähert, so dass eine Zersetzung der Oenanthsäure durch Destillation wahrscheinlich wird. Davon mögen auch die abweichenden analytischen Resultate mit önanthsauren Salzen herrühren. In der That fand auch MULDER, dass die Oenanthsäure aus Getreidefuselöl durch wiederholte Sublimation in eine Säure von der Zusammensetzung und dem Atomgewicht der Margarinsäure übergeht, welche auch das gallertartige Natronsalz liefert, das LIEBIG und PELOUZE aus der Oenanthsäure erhielten. Um indess diese Thatsache, welche den veränderlichen Margarinsäuregehalt des Fuselöles vollständig erklären würde, ganz zweifellos zu machen, ist es durchaus nöthig, den Versuch mit ganz reiner Oenanthsäure aus Franzbranntwein zu wiederholen. (*Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p.* 67—71.)

Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde. Nach GOUGGINSPERG erhält man dieses Salz durch Auflösen reiner frisch gefällter Thonerde in kalter wässriger schwefliger Säure bis zur Sättigung und Erhitzung der sauren Lösung bis 74°. Es schlägt sich dabei unter reichlicher Entwicklung schwefliger Säure ein weisses Pulver nieder. Die nicht erhitzte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen im Vacuo nur eine gummige Masse, die an der Luft nach und nach in schwefelsaure Thonerde übergeht. Die vom weissen Pulver abfiltrirte Lösung enthält keine Spur Thonerde. Das weisse Pulver ist in Wasser unlöslich, löslich in schwefliger Säure, giebt in der Hitze schweflige Säure und hinterlässt beim Glühen reine Thonerde; an der Luft, besonders im feuchten Zustande, geht es leicht in schwefelsaures Salz über. Es enthält 42,6—43,6 Thonerde und 26,59 – 27,5 schweflige S., ist also ein wasserhaltiges dreifach basisches Salz = $SO_2 + Al_2O_3 + 4aq.$ (*Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p.* 132—134.)

***Mixtura anglicana* und *chlorata*.** Unter dem Namen *M. anglicana* ist in der Pfalz folgende Magistralformel üblich: ℞ *Magnes. sulph.* ℥jβ. *Aq. rub. id.* ℥jvβ, *Syr. rub. id., Aceti rub. id. ana* ℥j. — *Mixt. chlorata*, dagegen heisst folgendes Mittel: ℞ *Natri chlorati, Succ. liquir. dep. ana* ℥jj, *Aq. rub. id.* ℥jvβ, *Syr. simpl.* ℥j. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *S.* 288.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

J. F. Luhme & Comp.

in

Berlin.

Kur - Strasse No. 51.

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin

pharmaceutischer, chemischer, physikalischer Geräthschaften u. Apparate, mineralogischer, geognostischer und meteorologischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständigen Einrichtungen und Erneuerungen von Apotheken und Laboratorien, physikalischer und chemischer Cabinette für Universitäten, Gymnasien, Gewerbeschulen und ähnlicher Institute.

Durch vielseitige Verbindungen und Reichhaltigkeit ihres Lagers sind sie in den Stand gesetzt, den geehrten Anforderungen in kurzer Frist vollständig genügen zu können, wobei sie stets darauf bedacht sein werden, jeden Auftrag durch sorgfältige wie schleunige Ausführung im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Die neueren, auf Chemie, Pharmacie, Physik und andere Naturwissenschaften bezüglichen Apparate und Instrumente sind grösstentheils vorräthig oder werden nach eingesandten Modellen, Zeichnungen oder Angaben des Autors genau und in kurzer Zeit ausgeführt. — Noch empfehlen wir die nach neueren Angaben veränderten Apparate zur Arsenikentdeckung von Marsh, nach Mitscherlich, Duflos etc. Zu Einrichtungen von Laboratorien, die verschiedenen Destillations- und Kühlungsapparate, nebst allen anderen nothwendigen Utensilien, Decoct- und Abdampf-Apparate in allen Grössen, galvanoplastische Apparate und die nach den neuesten Erfahrungen construirten galvanischen Apparate zum Vergolden, Versilbern, Verkupfern etc. aller Arten metallischer Gegenstände, nebst der dazu erforderlichen Cyangold-, Cyansilberlösung und allen übrigen hierzu nothwendigen Ingredienzien, von 5 bis 10 Rt.

Eine gedruckte, leicht verständliche Anweisung, die wir unseren Vergoldungs-Apparaten beifügen, setzt Jedermann in den Stand, sich die nöthigen Lösungen selbst zu bereiten und metallische Gegenstände jeder Art dauernd und haltbar zu vergolden, versilbern etc. Auf Verlangen fügen wir jedoch auch die stets vorräthigen Lösungen bei

Cyangoldlösung das Pfund 1 Rthlr. 10 Sgr.
Cyansilberlösung d. Pfund — - 16 Sgr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central Blatt.

12. April 1843. № 15.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Beiträge zu Kenntniss der verschiedenen Gerbstoffarten und adstringirenden Substanzen, von Stenhouse. — Untersuchung des Gummigutts, von Buechner. — Ueber eine neue Mutterpflanze des *Gummi Ammoniacum*.

KL. MITTH. Das sogenannte Aventuringlas. — Darstellung reinen Silberoxyds und metallischen Silbers nach Gregory. — Thein im Paraguay-Thee. — Naphthalin als Heilmittel. — Darstellung von Sauerstoffgas. — Grüner Harn.

Beiträge zu Kenntniss der verschiedenen Gerbstoffarten und adstringirenden Substanzen, von Stenhouse.

Man pflegt bekanntlich die Gerbstoffarten schlechtweg einzutheilen in solche, welche mit Eisenoxydsalzen einen schwarzen, und in solche, die damit einen grünen Niederschlag hervorbringen. Wahrscheinlich aber sind einige dieser Varietäten von Gerbstoff, die in ihren Reactionen auf Eisensalze und in ihrem Verhalten überhaupt übereinstimmen, noch keineswegs identische Materien. Es ist deshalb zu bedauern, dass es nicht gelingt, reinen Gerbstoff aus irgend einer anderen Materie als aus Galläpfeln darzustellen. Wenn man aber Eichenrinde, Aeckerdoppen (*Valoniae*), Sumach, Kino, Catechu u. s. w. auf ähnliche Weise mit Aether behandelt, so erhält man nur eine Flüssigkeitsschicht. Das Verfahren von Pelouze ist für diese Materien demnach nicht anwendbar.

Da nun der Gerbstoff der Galläpfel und die Gallussäure die einzigen Materien sind, von welchen man weiss, dass sie bei der Destillation Pyrogallussäure liefern — eine Säure, deren Verhalten so charakteristisch ist, dass man sie leicht erkennen kann, so versuchte Stenhouse diesen Umstand als Prüfungsmittel für die Gegenwart der Gallussäure zu benutzen, ferner auch um nachzuweisen, ob der in diesen Materien enthaltene Gerbstoff von ähnlicher oder anderer Beschaffenheit als der in den Galläpfeln sei.

Sumach. Es wurde eine Quantität Sumach mit heissem Wasser digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Das

erhaltene trockene Extract wurde der trockenen Destillation unterworfen. Die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit gab zwar keine Krystalle von Pyrogallussäure, sie enthielt aber offenbar diese Säure, indem sie alle ihre charakteristischen Reactionen zeigte.

Mehrere Pfunde Sumach wurden nun wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt. Der in der Flüssigkeit vorhandene Gerbstoff wurde durch eine Auflösung von Leim gefällt und abfiltrirt; seine Quantität war sehr beträchtlich. Die klare, zur Extractconsistenz verdampfte Flüssigkeit wurde mit heissem Alkohol behandelt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand auf die Seite gestellt. Als nach mehreren Tagen nichts auskrystallisirt war, wurde die alkoholische Auflösung im Wasserbade zur Trockene verdampft und in einem verschliessbaren Gefässe mit Aether behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zeigten sich reichliche, gefärbte Krystalle, die nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos wurden und ganz den Seidenglanz, so wie das Verhalten der Gallussäure zeigten. Beim Destilliren lieferten sie viel Pyrogallussäure. Sie wurden bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

C	50,12	49,73	7	49,89
H	3,64	3,76	6	3,49
O	46,24	46,51	5	46,62
	100,00	100,00		100,00

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, wurde das basische Bleisalz dargestellt durch Zusatz einer Lösung der vom Sumach erhaltenen Säure zu einem Ueberschusse von siedendem essigsaurem Bleioxyd. Es schlug sich als ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver nieder und wurde gleichfalls bei 100° getrocknet. Es enthielt dann 75,84—76,35 PbO. Da nun das zweibasische galluss. Bleioxyd $C_7 H_6 O_3 + 2\,PbO$, 76,69 pCt. Bleioxyd enthält, so bleibt kein Zweifel, dass Gallussäure in bedeutender Menge fertig gebildet im Sumach enthalten ist.

Um den Gerbstoff des Sumachs frei von Gallussäure zu erhalten, macerirte man eine bedeutende Quantität Sumach mit sehr wenigem kalten Wasser, filtrirte die Flüssigkeit ab und schlug den darin enthaltenen Gerbstoff nieder, indem man zur Lösung nach und nach ungefähr das halbe Volum Schwefelsäure in kleinen Mengen setzte. Der ziemlich bedeutende Niederschlag hatte eine bräunlich-gelbe Farbe. Er wurde auf Leinen gesammelt, mit etwas kaltem W. gewaschen und stark zusammengepresst, dann getrocknet und destillirt, wobei er eben so reichlich Krystalle von Pyrogallussäure gab, als eine gleiche Quantität Galläpfelgerbstoff gegeben haben würde. Ein zweiter Theil des durch Schwefelsäure gefällten Sumachgerbstoffs, gereinigt wie der vorhin erwähnte, wurde eine Stunde lang mit einer Mischung von 2 Theilen Wasser und einem Theile Schwefelsäure gekocht. Die heissfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge von harten, dunkelbraunen Krystallen ab, die auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann gepresst und ge-

trocknet wurden. Sie wurden wiederholt in wenig Wasser gelöst und so lange mit Thierkohle behandelt, bis sie vollkommen farblos waren. Die Analyse gab 49,91 C und 3,75 H, also Gallussäurehydrat. Ein anderer Theil des mit Schwefelsäure gefällten Sumachgerbstoffs, der durch Auswaschen und Pressen so viel wie möglich von anhängender Säure befreit war, wurde befeuchtet und dann in einem offenen Gefässe länger als fünf Wochen bei einer Temperatur von 21° C. stehen gelassen; durch Behandeln mit Alkohol und Aether, wie oben beschrieben, erhielt man leicht Krystalle von Gallussäure.

Der Sumach scheint demnach den Galläpfeln näher zu stehen, als irgend eine der anderen adstringirenden Substanzen.

Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf den Gerbstoff, sowohl des Sumachs, als der Galläpfel, ändert sich mit der Concentration der angewandten Säure. Will man nur Gallussäure erhalten, so bedient man sich am besten der sieben- bis achtfach verdünnten Säure, digerirt damit ungefähr einen Tag lang, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch neues ersetzt, und concentrirt zuletzt die Flüssigkeit bei einer sehr mässigen Wärme. Fast der ganze angewandte Gerbstoff ist dann in Gallussäure verwandelt, die sich in schwach gefärbten und mithin leicht zu reinigenden Krystallen absetzt. Gebraucht man hingegen eine concentrirtere Säure, so haben die Krystalle eine sehr dunkle Farbe, und das wiederholte Reinigen derselben mittels Thierkohle ist stets mit Mühe und Verlust verbunden. Ausserdem führt concentrirte S. ungefähr nur die Hälfte des Gerbstoffs in Gallussäure über; die andere Hälfte wird in eine sehr dunkelgefärbte, pulvrige Substanz, von entschieden sauren Eigenschaften, verwandelt, die im Aeussern dem Humus ähnelt.

Salzsäure führt den Gerbstoff eben so in Gallussäure über, wie es die Schwefels. thut. Ist die Salzs. genügend verdünnt und findet die Digestion bei mässiger Hitze Statt, so wird der Gerbstoff fast ganz zu schwach gefärbter Gallussäure aufgelöst und nur sehr wenig von der schwarzen unlöslichen Masse gebildet. Wird aber im Gegentheile eine nur dreifach verdünnte S. angewandt und das Kochen eine Stunde lang fortgesetzt, so wird ungefähr die Hälfte in stark dunkelgefärbte Gallussäure übergeführt, während der Rest sich in die schon erwähnte schwarze unlösliche Masse verwandelt. Der Gerbstoff wird aus seinen Lösungen durch Salzsäure vollständiger gefällt, als durch Schwefels.; es ist gleichgültig, welche von beiden Säuren man zur Darstellung von Galluss. anwendet. Der einzige Vortheil, den die Anwendung der Salzs. gewährt, beruht darauf, dass beim Abdampfen beider Säuren im Wasserbade, bis fast zur Trockne, der grössere Theil der Salzs. leicht fortgetrieben werden kann. Salpeters. schlägt den Gerbstoff nicht aus seinen Lösungen nieder, verwandelt ihn aber fast augenblicklich, unter Bildung von Stickoxydgas, in sehr reine Oxalsäure.

Die durch Einwirkung von Schwefel- oder Salzsäure auf Gerbstoff neben der Gallussäure entstehende, schon erwähnte Substanz hat die Farbe des Russes und ist fast geschmacklos. Sie ist unlöslich

in kaltem, und schwach löslich in siedendem W.; auf befeuchtetes Lakmuspapier gelegt, röthet sie dieses stark; mit kaltem oder heissem Alkohol giebt sie leicht eine sehr saure Lösung, die durch W. gefällt wird. Eben so löslich ist sie in allen Alkalien, und zersetzt, durch Temperaturerhöhung unterstützt, die kohlensauren Salze derselben. Mit Ammoniak gesättigt und durch Digestion neutralisirt, giebt sie mit Silber-, Kupfer-, Eisen-, Blei-, Baryt- und Kalksalzen entweder dunkelbraune oder olivenfarbene Niederschläge. Ihre alkalischen Lösungen sind dunkelbraun und sie werden daraus durch Säuren vollständig niedergeschlagen. Die Substanz scheint dieselben Eigenschaften zu haben, gleichviel, ob sie vermittelst Salzs., oder vermittelst Schwefels. dargestellt wurde. Der Verf. schlägt vor, sie Melangerbsäure zu nennen.

Valonia (Ackerdoppen, von *Quercus Aegylops*). Das getrocknete Extract der Valonia, bereitet wie das vom Sumach, gab bei der trockenen Destillation kein Zeichen von Pyrogallussäure. Auf Gallussäure wurde die Valonia geprüft durch Fällen einer concentrirten Lösung mittels Leim, Verdampfen der klaren Flüssigkeit zu einem Extracte und Kochen mit Alkohol. Der Alkohol wurde destillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, genau wie beim Sumach. Es wurde eine kleine Menge von Krystallen erhalten. Sie zeigten mit Eisensalzen und anderen Reagentien die Eigenschaften der Gallussäure und gaben beim Destilliren Krystalle von Pyrogallussäure.

Die concentrirtesten Lösungen von Valonia geben mit Schwefels. nur einen spärlichen Niederschlag und man muss, um auf diese Weise Gerbstoff zu erhalten, bedeutende Quantitäten von Valonia anwenden. Der Niederschlag hat eine hellgelbe Farbe. Beim Destilliren gab er eine voluminöse Kohle und fast keine empyreumatischen Producte; die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit war fast farblos und zeigte keine Spur von Pyrogallussäure. Der Valoniagerbstoff scheint demnach wesentlich verschieden vom Galläpfelgerbstoff.

Eichenborke. Das Extract der Eichenrinde, getrocknet und destillirt, giebt keine Spur von Pyrogallussäure. Stenhouse versuchte Gallussäure zu erhalten durch Behandeln einer Eichenrinde-Abkochung auf die schon beschriebene Art. Obgleich er mit bedeutenden Mengen (6—8 *Gl.*) arbeitete, so gelang es doch nach mehreren Versuchen nicht, Krystalle von Gallussäure zu erhalten. Der Eichenrindengerbstoff, niedergeschlagen durch Schwefelsäure, hat eine rothbraune Farbe; der Destillation unterworfen zeigt er keine Pyrogallussäure. Beim Kochen des Gerbstoffs mit verdünnter Schwefels., wurde er dunkler gefärbt und fast unlöslich, sowohl in kaltem, wie in warmen Wasser, etwas löslicher, jedoch nur unbedeutend, in alkalischen Flüssigkeiten. Bei Zusatz einer S. fielen einige rothliche Flocken nieder. Alkohol löste etwas davon auf und nahm eine hellrothe Farbe an. — Demnach scheint der Eichengerbstoff von dem Galläpfelgerbstoff verschieden zu sein.

Divi-Divi (Samenkapseln von *Caesalpinia Coriaria*). Der Geschmack der Divi-Divi ist im höchsten Grade adstringirend und

bitter; das adstringirende Princip ist jedoch nur in der äusseren Rinde der Schale enthalten; die innere Hülle, welche den Samen umschliesst, ist fast geschmacklos. Die wässrige Lösung von Divi-Divi giebt mit Leim einen reichlichen Niederschlag. Wird zur Trockne abgedampftes Extract von Divi-Divi destillirt, so enthält die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit, obgleich sie keine Krystalle von Pyrogallussäure giebt, doch diese Substanz, da sie ihre charakteristischen Reactionen zeigt.

Wurde Divi-Divi auf die schon beschriebene Weise auf Gallussäure untersucht, so gelang es leicht, eine beträchtliche Menge röthlich gefärbter Krystalle zu erhalten, die durch Behandeln mit Thierkohle ganz weiss wurden. Sie zeigten die gewöhnlichen Reactionen und die Zusammensetzung (50,0 C, 37 H) der Gallussäure und gaben bei der Destillation Pyrogallussäure. Das Bleisalz enthielt 76,4 PbO.

Schwefels. giebt, selbst in sehr concentrirten Divi-Divi-Lösungen einen spärlichen dunkelbraunen Niederschlag, der getrocknet und destillirt, keine Spur von Pyrogallussäure gab und eine voluminöse Kohle hinterliess. Der Divi-Divi-Gerbstoff scheint mithin wesentlich verschieden von dem der Galläpfel.

Kino. Die untersuchte Art von Kino war die afrikanische Sorte. Stenhouse war nicht im Stande, Gallussäure darin zu entdecken. Schwefels. fällte den Kinogerbstoff als einen voluminösen, dunkelrothen Niederschlag, der bei der Destillation kaum eine Spur von flüchtigen Producten und Pyrogallussäure gab. Salpetersäure verwandelte den Kino vollständig in Oxalsäure.

Catechu. Die hellgefärbte kubische Sorte des Catechu enthält durchaus keine Gallussäure, aber Catechin und eine Art Gerbstoff, die mit Eisensalzen olivenfarbene Niederschläge giebt. Schwefelsäure schlägt diesen Gerbstoff mit braungelber Farbe nieder; mit verdünnter Schwefels. gekocht wird er dunkelbraun, ähnlich dem Eichenrindengerbstoffe. Kaltes, wie kochendes W. lösen ihn nicht, selbst stark alkalische Flüssigkeiten lösen nur einen kleinen Theil. Er ist ebenfalls unlöslich in Alkohol und Aether. Destillirt gab der Gerbstoff weder Kennzeichen auf Pyrogallussäure, noch auf Pyrocatechin. Catechin, welches den in kaltem Wasser unlöslichen Theil des Catechu ausmacht, gab destillirt das Pyrocatechin Zwenger's in beträchtlicher Menge. *(Annal. der Ch. und Pharm. XLV. p. 7—19.)*

Untersuchung des Gummigutts, von Buechner.

Die Resultate dieser Untersuchung sind von den frühern in sofern abweichend, als sie nachweisen, dass der Hauptbestandtheil, das in Aether lösliche Harz (78—80 p. c.), alle Charaktere einer fetten S. hat. Diese Fettsäure ist auch der gelbe Farbstoff. Ausserdem ist noch ein der Stärke isomerisches Gummi (12—20 p. c.), sehr wenig

Stärke und eine kleine Menge eines in Alkohol und Wasser löslichen rothbraunen Farbstoffs vorhanden.

Untersuchung des sogenannten Harzes: Wenn man feingepulvertes Gummi-Gutt mit absolutem Aether übergiesst, und ihn damit einige Zeit in Berührung lässt, so nimmt derselbe eine dunkelgelbe Farbe an, und nach dem Verdunsten bleibt ein hyacinthrothes durchscheinendes Harz zurück, welches etwas Aether sehr fest hält und klebrig bleibt; erst bei erhöhter Temperatur wird es hart und brüchig.

Es ist in Aether äusserst leicht, etwas schwieriger in Alkohol löslich; völlig unlöslich in W., geruch- und geschmacklos. Gerieben stellt es ein schönes gelbes Pulver dar. In Aetzammoniak löst es sich beim Erwärmen zu einer tief hyacinthrothen Flüssigkeit auf, aus der es durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak gefällt wird. In concentrirter Aetzkalilauge löst es sich selbst bei fortgesetztem Erwärmen nicht, aber mit Leichtigkeit, wenn man mit dem acht- bis zehnfachen an Wasser verdünnt; die verdünnte Lösung in Aetzkali und kohlensaurem Kali wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Aetzkali und kohlens. Kali gefällt und der Niederschlag, der je nach dem Grade der Concentration wie der Flüssigkeit flockenartig oder gallertartig ist, löst sich in W. auf. Aus dieser wässrigen Lösung wird das Harz durch *Salz*säure in gelben Flocken wieder abgeschieden. — Die Lösung des Harzes in Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd bräunlichgelb, durch neutrales essigsaures Bleioxyd gelblich-roth, durch bas. essigsaures Bleioxyd dunkel-orangefarben, durch Barytsalze ziegelroth, durch Eisenoxydulsalze braun, durch Zinnoxydulsalze schön gelb, durch schwefelsaures Kupferoxyd grün gefällt; der durch Fällen mit Silbersalz erhaltene Präcipitat ist in überschüssig zugesetztem Ammoniak leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer rothen Flüssigkeit, so wie von Salpeters. theilweise gelöst; aus ersterer durch Verdünnung wieder in modificirter Form gefällt. Das Harz reiht sich also offenbar den fetten Säuren an.

Es wurde nun eine Auflösung der Säure in verdünnter Kalilauge, nachdem dieselbe durch Abdampfen so viel als möglich concentrirt worden war, mit einer stark concentrirten Kalilauge versetzt, wobei sich sogleich eine gallertartige, weiche, pflasterähnliche Verbindung abschied, welche, nachdem durch öfteres schnelles Abwaschen mit W., der grösste Theil des überschüssigen Aetzkalis entfernt war, und sich nun aufzulösen anfing, allein noch immer eine so grosse Menge freien Aetzkalis enthielt, die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte u. schmeckte. Man setzte daher unter geringer Erwärmung so lange kohlensaures Ammoniak zu, bis nur noch eine schwache Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen, und umgekehrt, auf Zusatz von Kali ebenfalls kein Ammoniak mehr entwickelt wurde. Hierauf behandelte man die bei 100° C. getrocknete Verbindung mit absolutem Alkohol, wobei alles kohlensaure Kali als unlöslich zurückblieb, während sich die Kaliverbindung mit Leichtigkeit löste; nachdem der Alkohol abdestil-

firt, und der Rückstand zur Trockne eingedampft worden war, blieb eine weiche, leicht zu malaxirende, nicht klebrige Masse zurück, welche in Bezug auf ihre äusseren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit frisch bereitetem Jalappenharz hatte. — Besser noch erhält man das Kalisalz folgendermaassen: Die gepulverte fette Säure wird mit einer ziemlich verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, und so lange erwärmt, bis sich alles gelöst und die dunkelrothe Lösung völlig klar und durchsichtig geworden ist; die Auflösung erfolgt leichter in sehr verdünnter Lösung des kohlensauren Kalis als in einigermaassen concentrirter. — Die filtrirte Lösung wird durch Abdampfen concentrirt, wobei sich die gebildete Kaliverbindung zuerst in kleinen braunen Flocken am Rande des Gefässes abscheidet; nachdem die ganze Flüssigkeit möglichst concentrirt worden ist, findet man nach dem Erkalten alle einzelnen Theilchen zu einer gallertartigen zusammenhängenden Masse vereinigt, die sich kneten lässt, nach völligem Erkalten aber brüchig und fest wird; das Zusammentreten der einzelnen Theilchen zu einer zusammenhängenden Masse wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali befördert. — Diese Kaliverbindung wird, um alles überschüssige kohlensaure Kali daraus zu entfernen, wie oben mit absolutem Alkohol digerirt u. s. w. Das Kalisalz ist in W. leicht löslich und völlig neutral.

Wird eine concentrirte Lösung der Kaliverbindung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, so wird daraus wieder eine gallertartige Verbindung, die entsprechende Natronverbindung als zusammenhängende Masse abgeschieden; wendet man hingegen eine schwächere Kochsalzlösung an, so scheidet sich dieselbe nicht als zusammenhängende Masse, sondern in der Form gallertartiger Flocken aus, die aber, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit, durch Abdampfen, wenn sich Kochsalz abzuscheiden anfängt, sich zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen; ganz wie bei den Seifen.

Wendet man beim Fällen der Kaliverbindung ein nicht von allem Kalkgehalte durch Waschen oder Umkrystallisation befreites Kochsalz an, so eignet sich die fette S. zuerst allen Kalkgehalt des Kochsalzes an; es entsteht die fettsaure Kalkverbindung, die um so mehr beträgt, je mehr Kalksalz in dem Kochsalze enthalten, und je grösser die Quantität der Kochsalzlösung und die Concentration derselben ist, die man zur Fällung anwendet; erst nachdem aller Kalkgehalt auf diese Weise als fettsaurer Kalk gefällt ist, vereinigt sich eine andere Portion Fettsäure, die nicht an Kalk gebunden worden ist, mit dem Natron des Kochsalzes, um die Natronverbindung zu bilden, die aber nicht, wie bei der Anwendung eines kalkfreien Kochsalzes, sich als zusammenhängende gallertartige Masse abscheidet, sondern in Gestalt gallertartiger Flocken, vermischt mit der ebenfalls flockenartig gefällten Kalkverbindung niederfällt; ist die entsprechende Kalkverbindung nur in geringer Menge vorhanden, so kann durch Erwärmen bis zum Sieden der Mischung die Natronverbindung dennoch als zusammen-

hängende gallertartige Masse erhalten werden; bei der Anwendung eines sehr kalkhaltigen Kochsalzes wird die Kaliverbindung fast gänzlich in die Kalkverbindung umgesetzt, und man erhält einen gelblichrothen flockigen Niederschlag, von dem durch Kochen mit Wasser fast gar nichts gelöst wird. — Am reinsten erhält man jedoch die Natronverbindung, wenn man die Darstellungsweise der Kaliverbindung befolgt, und anstatt des kohlensauren Kalis kohlensaures Natron anwendet. — Die reine Natronverbindung ist in ihrem äusseren Ansehen von der Kaliverbindung nicht unterscheidbar, sie scheint jedoch einen etwas mehr messingähnlichen metallischen Glanz zu besitzen, als die Kaliverbindung und löst sich in W. mit fast eben so grosser Leichtigkeit auf; sie färbt die äussere Löthrohrflamme stark gelb.

Beim Verbrennen der durch Ausziehen mit Aether gewonnenen Fettsäure auf einem Platinbleche hinterlässt dieselbe einen kaum wägbaren Ueberzug einer weissen Asche, welche nur Kalk enthält; die durch Fällen der Kaliverbindung mittels Salzs. erhaltene Fettsäure hinterlässt beim Verbrennen einen um ein weniges bedeutenderen Rückstand, als die durch blosses Ausziehen des Gummi-Gutts durch Aether gewonnene, was offenbar von einem durch Waschen nicht zu entfernenden Kaligehalt herrührt. Die aus der Lösung in Ammoniak durch überschüssige Salzsäure gefällte Fettsäure hinterlässt beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand mehr.

Schmilzt man die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Fettsäure bei 100°, so giebt sie beim Erwärmen in einer etwas höheren Temperatur noch eine bedeutende Menge Wasser, wird dünnflüssiger, und nach dem Erkalten durchscheinend und brüchig, ganz wie die oben beschriebene, durch Ausziehen des Gummi-Gutts mit Aether gewonnene, besitzt.

Die freie Säure enthält:			Säure des Silbersalzes.		
Kohlenstoff	71,87	72,22	60 = 4551,14		73,5
Wasserstoff	7,06	7,41	70 = 436,78		7,0
Sauerstoff	21,07	20,37	12 = 1200,00		20,5
	100,00	100,00	6187,92		100,0

Das Silbersalz wurde durch Fällen der Ammoniakverbindung mittels salpetersauren Silberoxyds erhalten. Kalt gefällt erscheint es als ein schmutzig gelber, etwas schleimiger Niederschlag, der als solcher nur schwierig ausgewaschen werden kann und nicht völlig unlöslich in W. ist. Der so erhaltene Silberniederschlag lässt sich kochen, wobei er seine gallertartige Beschaffenheit verliert und flockig wird, ohne sich im geringsten zu zersetzen; er kann alsdann leichter ausgewaschen werden; getrocknet stellt er ein leicht zerreibliches leichtes Pulver von schwach bräunlich gelber Farbe dar; das zur Analyse verwendete Silbersalz war durch Fällen der kochenden, wenig Ammoniak im Ueberschusse enthaltenden Ammoniakverbindung mittels salpetersauren Silberoxyds dargestellt worden. Es enthielt 18,725 p.c. Silberoxyd, Atomgew. der Säure = 6296,5.

Die Bleiverbindung wurde dargestellt durch Fällen der in geringer Menge Ammoniak im Ueberschusse enthaltenden Ammoniakverbindung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Die ohne Anwendung von Wärme gefällte Verbindung bildet einen röthlichen Niederschlag, der wie die Silberverbindung eine gallertartige Beschaffenheit besitzt und deswegen das Auswaschen mit W. erschwert, aber völlig unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser verliert er seine breiartige Beschaffenheit, wird flockig, ohne sich zu zersetzen; in diesem Zustande ist er leichter auszuwaschen. Getrocknet und zerrieben, stellt er ein leichtes, ziegelrothes, etwas ins gelbliche fallendes Pulver dar.

Die bei 100° C. getrocknete zu den folgenden Atomgewichtsbestimmungen verwendete Bleiverbindung wurde durch Fällen der kochenden fettsauren Ammoniakverbindung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten. Sie enthielt 34,53—34,43 PbO; Atomgewicht der Säure 2643—2654.

Die Barytverbindung wurde ganz auf dieselbe Weise, wie das Blei und Silbersalz erhalten, durch Fällen des fettsauren Ammoniaks mittels Chlorbarium. Kalt gefällt bildet sie einen voluminösen, schleimigen, dunkelziegelrothen Niederschlag, der nur schwierig ausgewaschen werden kann, und nicht unbedeutend löslich in Wasser ist. Versucht man die Ammoniakverbindung durch Chlorbarium kochend zu fällen, so erhält man verhältnissmässig eine nur sehr geringe Menge eines Niederschlages, indem der grösste Theil der Verbindung in kochendem W. gelöst bleibt, und sich nach dem Erkalten, je nach der Concentration der Flüssigkeit, nur wenig oder gar nichts daraus abscheidet; es nimmt dabei der Niederschlag, der vorher eine röthliche Farbe besass, eine tiefgelbe Farbe, und eine so feinkörnige Beschaffenheit an, dass er fast gänzlich die Poren des Filters verstopft und das Auswaschen dadurch unmöglich macht. Der auf kaltem Wege gefällte und getrocknete N. ist etwas weniger röthlich gefärbt, als die Bleiverbindung und löst sich in absolutem Alkohol beim Erwärmen fast eben so leicht als in W. auf. Setzt man zu dieser Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefels., so entsteht nach einiger Zeit, oder beim Erwärmen sogleich ein geringer leichtflockiger N., der sich im Glühen verkohlt, und in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Schwefelsäure seinen Gehalt an Baryt zu erkennen giebt; und da die Lösung des geglühten Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure vollständig geschieht, nur aus fettsaurem Baryt besteht. Beim Verdünnen des Gemisches der alkoholischen Lösung und Schwefels. mit W., fällt fettsaurer und schwefelsaurer Baryt nieder, und die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und ohne allen Gehalt an Baryt.

Zur Atomgewichtsbestimmung wurde die kalt gefällte, durch Zersetzung der Ammoniakseife mittels Chlorbarium erhaltene, bei 100° C. getrocknete Verbindung verwendet. Sie enthielt 10,3 p. c. Baryt; Atomgew. der Säure = 8320.

Bei der Verbrennung der Salze mit Kupferoxyd wurden für die organische Substanz folgende Resultate erhalten:

Silbersalz.

C	72,11	72,67	71,61
H	7,14	6,96	7,09
N	20,37	20,37	21,30
	100,00	100,00	100,00

Bleisalz.

C	71,14	72,12	70,72
H	6,82	7,16	7,18
O	22,04	20,72	22,10
	100,00	100,00	100,00

Barytsalz.

C	72,66	73,04
H	7,34	7,11
O	20,00	19,85
	100,00	100,00

Bei der Vergleichung des Wasserstoffs in sämmtlichen vorliegenden Analysen findet durchschnittlich eine constante Grösse Statt, woraus hervorgeht, dass in der Bleiverbindung, die auf 1 Aequivalent Säure (der Silberverbindung) $2^1/_2$ Aequivalente Bleioxyd, und in der Barytverbindung, die auf 2 Aequivalente Säure $1^1/_2$ Aeq. Baryt enthält, in ersterer, die fehlenden zur Sättigung nöthigen $1^1/_2$ Aequiv. Säure und in letzterer das fehlende halbe Aequivalent Baryt nicht ersetzt ist durch die entsprechende Menge Aequivalente an Wasser.

Die Constitution der analysirten Verbindungen wäre hiernach folgende:

Silbersalz	$C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + AgO.$
Bleisalz	$2\ C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + 5\ PbO.$
Barytsalz	$4\ C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + 3\ BaO.$

Johnston fand für das Gummigutharz im unverbundenen Zustande, in 100 Th.:

Kohlenstoff	71,70
Wasserstoff	7,03
Sauerstoff	21,27

woraus er die Formeln $C_{40}\ H_{46}\ O_9$ und $C_{48}\ H_{58}\ O_{10}$ berechnet. Obige Salze führen nach keiner dieser Formeln zu einem wahrscheinlichen Resultate.

Untersuchung des rothbraunen Farbstoffs. Nachdem so oft mit Aether ausgezogen worden war, dass derselbe noch kaum gelblich gefärbt und beim Abdampfen nur Spuren des Aufgelösten hinterliess, wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Dieser Rückstand stellt nach dem völligen Erschöpfen mit wasserfreiem Aether eine dem Kleber ähnliche Masse dar; Alkohol zieht bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig aus und ist bei längerem Stehen

nur schwach gefärbt; bis zu seinem Siedpunkte erhitzt, oder längere Zeit bei Digestionswärme damit in Berührung gelassen, färbt er sich dunkler gelb; der beim Abdestilliren desselben hinterbliebene Rückstand stellt bei 100° C. getrocknet, ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extract dar, das sich mit Leichtigkeit in W. löst. Die mit W. verdünnte alkoholische, oder auch rein wässrige Lösung giebt mit essigsaurem und basisch essigsaurem Bleioxyd keine Niederschläge; beim Versetzen dieser mit essigsaurem Bleioxyd vermischten Flüssigkeit mit Ammoniak entsteht eine Trübung und nach einiger Zeit ein Niederschlag: die Lösung in absolutem Alkohol wird durch W. nicht gefällt; es unterscheidet sich dieser von dem in dem Gummi-Gutte enthaltenen Gummi durch seine Löslichkeit in Alkohol, von der durch Aether ausziehbaren fetten Säure, durch seine Löslichkeit in Wasser; er ist verhältnissmässig nur in geringer Menge in dem Gummi-Gutt enthalten.

Untersuchung des Gummi. Der durch öfteres Ausziehen mit Alkohol erschöpfte Rückstand wurde mit W. bis zum Sieden erhitzt, wobei er nur wenige sand- und holzartige, bei der Einsammlung des Gummi-Guttes eingemischte Theile hinterliess. Diese Lösung konnte, ihrer schleimigen Beschaffenheit wegen, nur schwierig filtrirt werden; sie wurde daher mit vielem Wasses verdünnt, um die darin suspendirten Theilchen absetzen zu lassen, worauf sie ganz klar durch einen Heber abgenommen und durch Eindampfen bis zu 8—10 Unzen concentrirt wurde. — Ein Theil dieser braungefärbten Flüssigkeit wird, mit dem zweifachen Volumen an Alkohol vermischt, gefällt. — Mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, aus dem durch einige Tropfen Aetzkali das Kupferoxyd gefällt worden war, änderte sich die blaue Farbe des Kupferoxydhydrats beim Kochen nur in eine grünliche um, ohne zu Kupferoxydul oder metallischem Kupfer reducirt zu werden. Durch essigsaures Bleioxyd wird dieselbe gallertartig getrübt.

Um das darin gelöste Gummi zu reinigen, wurde die noch weiter eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol gefällt, und der schleimig, bräunlich weisse Niederschlag so oft mit Weingeist digerirt und ausgewaschen; bis letzterer nicht mehr gefärbt war; das so erhaltene Gummi stellt bei 100° C. vollkommen getrocknet, in fein zerriebenem Zustande ein weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver dar.

Es hat die Zusammensetzung der Stärke:

C	44,00	44,94
H	6,22	6,11
O	49,78	48,95
	100,00	100,00

Diese Zusammensetzung veranlasste zu untersuchen, ob dieses Gummi durch Behandeln mit Salpetersäure in Schleimsäure oder durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergeführt werden kann.

Ungefähr zwei Grammen wurden mit 2 Theilen mässig concentrirter Salpetersäure so lange in gelindem Kochen erhalten, bis alle Gasentwicklung aufgehört hatte; alles Gummi war vollkommen zu einer gelblichen schleimigen Flüssigkeit gelöst. Nach dem Verdampfen bis zur Trockne von aller überschüssigen Salpetersäure befreit, löste sich der Rückstand zwar, doch schwierig, in kochendem Wasser auf; allein nach wiederholtem Eindampfen der Flüssigkeit schied sich beim Erkalten derselben ein krystallinisches Pulver aus, welches einen schwach sauren, dem *Cremor tartari* nicht unähnlichen, Geschmack besass, und nach öfterem Uebergiessen mit Wasser völlig weiss wurde.

Eine durch längeres Kochen mit Wasser bereitete Lösung dieses schwer löslichen weissen Pulvers gab folgende Reactionen: Mit Ammoniak übersättigt entstand auf Zusatz von Chlorcalcium sogleich kein Niederschlag; nach längerem Stehen schieden sich weisse Flocken ab, die mit gefälltem oxalsaurem Kalk keine Aehnlichkeit zeigten. Beim Versetzen einer siedendheiss gesättigten Lösung des Pulvers in Wasser mit Ammoniak schieden sich nach einiger Zeit einige wenige Krystalle ab. Salpetersaurer und salzsaurer Baryt wurden in Gestalt eines weissen Pulvers, Bleioxydsalz als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver gefällt. Das Pulver ist also Schleimsäure.

Als man dieses Gummi wiederholt mit Salpetersäure behandelte, und die kochendheiss gesättigte Auflösung der Schleimsäure in Wasser schnell zur Trockenheit abdunstete, erhielt man eine gelbliche, braune, zähe Masse, welche die von Malaguti beschriebene Metaschleimsäure oder Brenzschleimsäure ist.

Ein anderer Theil des Gummis wurde mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser 10—12 Stunden lang anhaltend im Kochen erhalten, wobei eine Probe der Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volumen an Alkohol vermischt nur noch schwach getrübt wurde; die nach dem Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalke vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit war rothbraun gefärbt, und hatte einen kaum süsslichen Geschmack; sie wurde durch Abdampfen concentrirt, und nach dem Erkalten von dem noch abgeschiedenen Gypse durch Filtration getrennt, alsdann das Filtrat im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol digerirt. Es färbte sich hierbei der Alkohol stark rothbraun, und es blieb nochmals eine geringe Quantität Gyps zurück. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade hinterliess derselbe eine syrupartige braunrothe Materie, die einen auffallend süssen Geschmack besass. Dieser so erhaltene Zucker verdünnt und mit Hefe versetzt, ging nicht in Gährung über.

Nachtrag: Durch Liebig bekam der Verf. zwei Sorten Gummi-Gutt, welche L. von Christison erhielt, um ihre procentische Zusammensetzung zu ermitteln. Die eine (No. 1) war mit der Aufschrift: „Feinstes Siamesisches Röhren-Gummi-Gutt aus Singapore von einem Muster, das niemals in den Handel kam," — versehen; sie hatte ihrem Aeussern nach ein sehr reines Aussehen, war von rein

bräunlich-gelber Farbe, stellte gerieben ein hochgelbes, dem Chromgelb nicht unähnliches Pulver dar, besass einen glänzenden Bruch, und verrieth überhaupt, dass beim Einsammeln des Saftes die grösste Sorgfalt und Reinlichkeit verwendet worden sein musste; die andere (No. 2) mit der Aufschrift versehen: „Ceylonisches Gummi-Gutt, wie es von den Eingebornen für den Ceylonischen Handel zubereitet wird; im Europäischen Handel wird diese Sorte niemals angetroffen," — war leicht, porös, von schmutzig graugelber Farbe; muscheligem und wenig glänzendem Bruche; ihr Aeusseres verrieth, dass darin viel verunreinigende Theile enthalten sein mussten, wie diess auch bei Vergleichung der nachfolgenden Analysen zu ersehen ist.

	№ 1.	№ 2.
In Aether lösliche Fett-Säure	= 79,794	78,841
In Alkohol und Wasser lösl. Farbestoff	= 0,573	4,030
Gummi	= 19,519	12,595
Satzmehl	= 0,114	4,534
	100,000	100,000

Das Satzmehl von No. 2 bestand grösstentheils aus kleinen schmutzigen Holztheilchen, Staub und Sandkörnchen. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p. 71—94.)*

Ueber eine neue Mutterpflanze des *Gummi Ammoniacum.*

Nach dem Zeugnisse d'Aucher Eloy's ist eine noch unbeschriebene Gattung und Art aus der Familie der *Umbelliferen*: *Dierneston* gummiferum* Jaubert & Spach *(illustrationes plantar. orientalium 5. livr. Paris* 1842. *tab.* 40. *p.* 78. 79.) wenn nicht die einzige, doch die vorzugsweise zur Gewinnung des im Handel befindlichen *Gummi Ammoniacum* benutzte Pflanze. Sie wächst im südlichen Persien zwischen Ispahan und Chiraz an folgenden Orten: 1. zu Majar oder Meier, 2. zwischen Koumechah und Choulgissoun bei Yezdikhast und weiter. Die Gattung ist mit *Siler* u. *Agasyllis* verwandt, weicht aber von beiden durch die Unregelmässigkeit der Inflorescenz, durch den grossen schaalenförmigen, blumenblattartigen, unregelmässig gekerbt-faltigen *Discus*, durch die äusserst feinen Streifen und Nerven der Fruchthülle, und durch die ebenfalls sehr zarten, in dem *Epicarpium* verborgenen Saftstreifen *(Vittae)* davon ab. *Agasyllis* entfernt sich ausserdem durch die schlauchartige Frucht. Das Gewächs, von dem die erwähnte Tafel nur Bruchstücke und die Fruchttheile darstellt, wird beträchtlich hoch. Die

* So genannt nach den Verfassern einer Introduction à une flore analytique et descriptive des environs de Paris: Ernest Germain & Ernest Cosson!

kräuterartigen Theile sind im jüngeren Alter flockig-feinhaarig, später werden sie kahl. Die unteren Blätter sind sehr gross, doppelt zusammengesetzt, die Abtheilungen einfach oder doppelt fiederschnittig, die Abschnitte ungleich, bald zweirandig, bald 2 oder 3lappig, am Grunde herablaufend. Die sehr auffallende Inflorescenz besteht aus zahlreichen knäuelförmigen Dolden, bald sitzend, bald gestielt, welche in einer grossen blattlosen Rispe stehen. Die Blumenblätter scheinen weiss zu sein. Die Frucht (*Cremocarpium*) ist oval oder eirund im Umrisse, vom Rücken aus linsenartig zusammengedrückt, schmal geflügelt. Die Theilfrüchte (*Mericarpia*) sind auf dem Rücken 6—9rippig, mit 5 zarten fadenförmigen Hauptrippen.

Die in Aucher Eloy's († zu Ispahan 1838) Katalog unter №. 1462 und in seinen getrockneten Pflanzen unter №. 4595 aufgeführte Pflanze konnte nach Bruchstücken nur unvollständig beschrieben werden. Die Früchte stimmen mit den im *Gummi Ammoniacum* öfters vorkommenden überein. Ueber das Einsammeln der Substanz hat der Reisende keine Nachrichten hinterlassen. Die Pflanze schwitzt die Substanz aus und diese sammelt sich in kleinen Massen, besonders in den Achseln der Doldchen. Die an den vorhandenen Exemplaren befindliche Gummimenge war aber zu unbedeutend, als dass die HH. Jaubert und Spach sie hätten der chemischen Analyse unterwerfen können. *K.*

Kleinere Mittheilungen.

Das sogenannte Aventuringlas, dass sonst zu Murano verfertigt wurde, enthält bekanntlich viele glänzende Flimmern, welche Gahn schon lange als Krystalle erkannt hatte. Wohler liess durch Schnedermann mehrere Proben Aventuringlas (nicht mit der schimmernden natürlichen Varietät des Bergkrystalls, welche gleichen Namen trägt, zu verwechseln) analysiren, und zwar wurde das Aufschliessen theils mit kohlensaurem Natron, theils mit kohlens. Baryt unternommen. Man fand im Mittel 65,2 p. c. Kieselerde mit Zinnoxydspuren, 1,5 Phosphorsäure, 3,0 Kupferoxyd, 6,5 Eisenoxyd, 8,0 Kalk, 4,5 Magnesia, 8,2 Natron, 2,1 Kali, Spuren von Schwefels. und Thonerde. Es ist also ein gewöhnliches Glas, schimmernd durch kleine Kryställchen metallischen Kupfers, das sich durch Zusatz einer reducirenden Substanz in dem schmelzenden kupferoxydhaltigen Glase reducirt hat. Feines, auf nassem Wege durch schweflige Säure reducirtes Kupferpulver bildet unter dem Mikroskop ähnliche feine octaëdrische Flimmerchen; zuweilen kommen dergleichen auch in Kupfergarschlacken vor. (*Annal. der Chem. u. Pharm. XLV.* p. 135—136.)

Darstellung reinen Silberoxyds und metallischen Silbers nach Gregory. Die Methode gründet sich auf die Zersetzbarkeit des Chlorsilbers durch heisse Kalilauge. Hat man also eine kupferhaltige Silberlösung, so fälle man sie durch Kochsalz, wasche den Niederschlag mit heissem W. wohl aus, übergiesse ihn in einer Schale etwa 1″ hoch mit Aetzkalilauge von 1,25—1,3 spec. Gew., zerdrücke ihn fein mit einem Platinspatel und koche

10 Minuten lang oder bis der Niederschlag schwer und schwärzlich geworden ist. Sollten noch weisse Partien zurück sein, so kann man die Masse in einem Mörser zerreiben und nochmals mit Kalilauge kochen. — Das so erhaltene Silberoxyd ist von dem aus salpetersaurem Silber durch Kali gefällten sehr verschieden. Es ist ein schweres, schwarzes, höchstens etwas bläuliches, wahrscheinlich krystallinisches Pulver, welches sich leicht, vollständig und farblos in Salpeters. auflöst und in der Glühhitze unter Sauerstoffentwicklung in eine schwammige Masse reinen Silbers übergeht. — Zu bemerken ist jedoch, dass man das Chlorsilber frisch gefällt anwenden muss, einmal getrocknet wird es selbst bei fortgesetztem Kochen nur sehr schwierig durch Kalilauge zersetzt. (*Chemical Gazette* 1843. *No.* 9 *p.* 246.)

Thein im Paraguay-Thee. In dem sogenannten Paraguaythee (*Yerba Maté*, Blätter von *Ilex paraguayensis*) hat Stenhouse ebenfalls Thein nachgewiesen. Man soll das Infusum durch essigsaures Blei fällen, filtriren, das Filtrat abdampfen und den Rückstand im Sandbade sublimiren. Diese Methode empfiehlt Stenhouse allgemein. Aus Assam-Thee hat er so $1^1/_2$ p. c. Thein erhalten, ohne allen Aufwand von Aether oder Alkohol. Das beste Reagens auf Thein ist nach Stenhouse Ammoniak, welches, dem Thein zugesetzt und damit zur Trockne verdampft, eine dem Murexyd ganz ähnliche rosenrothe Färbung giebt. (Was wohl von Neuem für Mulder's Ansicht von der Constitution des Theins sprechen kann. D. Red.). Es ist merkwürdig, dass wir das Thein in einer ganzen Reihe tonischer und belebender Getränke der verschiedensten Gegenden — dem Kaffee, dem chinesischen Thee, dem Guarano, dem Paraguaythee — wiederfinden und dass auch das Theobromin des Cacao dem Thein so nahe steht. (*Chemical Gaz.* 1843. *No.* 9. *p.* 233.)

Naphthalin als Heilmittel ist von Dupasquier angewendet worden u. zwar besonders als *Expectorans* in ähnlichen Zuständen d. Lungenschleimhaut, als in denen man *Gummi Ammoniacum*, Benzoë u. s. w. bisher anwendete. Seine Wirkung soll eine sehr nachhaltige und mit längerem Gebrauche steigende sein. Es ist daher besonders bei den chronischen Katarrhen aller Leute an seinem Platze. Ausser seinem unangenehmen Geschmacke bietet es durchaus keine Unbequemlichkeit der Anwendung oder irgend eine schädliche Nebenwirkung dar. Die Gabe ist 50 Centigr. bis 2 Gr. und zwar entweder mit Gummi abgerieben und in *Looch album* suspendirt (wozu ein sehr sorgfältiges Zusammenreiben nöthig ist) oder in einem aus concentrirtester alkoholischer Naphthalinlösung und Zuckersyrup bereitetem Syrup (1 Th. Naphthalin auf 125 Syrup). Auch in der letzten Form ist eine sehr sorgfältige Mischung erforderlich und beim Stehen scheidet sich doch das Naphthalin z. Th. an den Wänden der Gefässe aus. (*J. de Pharm.* 1842. *Dec.*)

Darstellung von Sauerstoffgas. Nach Balmain erhält man durch gelinde Erhitzung eines Gemenges von 3 Theilen sauren chromsauren Kali und 4 Theilen Schwefels. in einer geräumigen Retorte eine leicht zu regulirende Entwicklung von reinem Sauerstoffgas. 2 Th. saures chroms. Kali geben so viel Sauerstoff als 1 Theil chlors. Kali und der Rückstand ist zu verwerthen. (*J. für pr. Ch. XXVII. p.* 318.)

Grüner Harn. Dr. Wenzel in Weissensee hat bei einem 25jährigen, an atrabilarischen Stockungen und davon abhängigen klonischen Krämpfen leidenden Mädchen während 48 Stunden einen dunkelgrünen Urin absondern sehen, welcher dicklicher und fetter als der gewöhnliche gesättigt gelbe Harn der Kranken war, in der Mitte dicke Wolken, aber kein Sediment bildete u. stehendem, mit Conferven erfülltem Wasser glich. Besondere krankhafte Erscheinungen traten während der 48 St. nicht ein. (*Med. Zeitg.* 1843. *No.* 12.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

In allen Buchhandlungen ist zu haben:

Die Chemie

allgemein fasslich dargestellt,

oder

Anfangsgründe der Chemie, in ihrem ganzen Umfange,

nebst Uebersicht

der wichtigsten chemischen Erfahrungen.

Von Dr. Professor **H. Ficinus.**

1stes und 2tes Bändchen 15 Sgr. oder 54 kr.

Anzeige für Mediciner, Pharmaceuten, Oeconomen und Thierärzte.

Um vielfachen Anfragen und Wünschen zu entsprechen, haben wir uns veranlasst gefunden, den noch vorhandenen Vorrath von:

***Roth*, *Dr. A. G.*, Manuale botanicum**, perigrinationibus botanicis accomodatum; sive prodromus enumerationis plant. phaenogam. in Germania sponte nascentium. 3 Tomi. 12mo. geheftet.

auf den höchst billigen Preis von 2 Rthlr. (statt bisher 4 Rthlr.) zu vermindern, um dadurch dieses zweckmässige, und bei botanischen Excursionen junger Mediciner, Pharmaceuten, Oekonomen und Thierärzte längst bewährte Hülfsbuch auch den weniger Bemittelten zugänglich zu machen.

Alle Buchhandlungen sind in den Stand gesetzt, das Werk zu dem obigen wohlfeilen Preise zu liefern.

Leipzig. März 1843.

Hahn'sche Verlagsbuchhandlung.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. April 1843. № 16.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. LAURENT, über Azocinnamylhydrür, Imabenzyl, Benzoësäurehydrür, Suberamid und Camphoramid. — Ueber Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und Metallen, von BALMAIN. — Rothes und schwarzes oxalsaures Chromoxyd-Kali, von H. CROFT. — Ueber das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium, von HOCHSTETTER. — Ueber die Tension der concentrirten Schwefelsäure, von VOGEL jun. — Chemische Untersuchung des *Fucus amylaceus* (*Sparococcus lichenoides Ag.*), von WONNEBERG und KREYSSIG. — Darstellung des doppeltkohlensauren Natrons, nach ARTUS. — Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern u. zum Trinken, nach ARTUS.

KL. MITTH. LEJEUNE's Balsam gegen Erfrierungen. — Gegen Verbrennungen bei Kindern. — *Linimentum causticum Landolphi.* — Das Quecksilberchlorid. — Ameisensäure im Terpentinöl. — Adipinsäure und Lipinsäure.

LAURENT, über Azocinnamylhydrür, Imabenzyl, Benzoësäurehydrür, Suberamid und Camphoramid.

Azocinnamylhydrür. Das angewandte Zimmtöl wurde durch Destillation von Zimmt aus Ceylon mit Salzwasser bereitet. Sogleich nach seiner Bereitung leitete man einen Strom trocknes Ammoniakgas hindurch. Es wurde sehr dick, setzte aber nichts Festes ab. Es wurde dann in einem warmen Gemenge von Alkohol und Aether aufgelöst. Beim Erkalten setzten sich schöne Nadeln von Azocinnamylhydrür ab. Dieser Körper besitzt, nachdem er durch eine zweite Krystallisation gereinigt wurde, folgende Eigenschaften.

Er ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich, krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis, ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer wie Gummi durchscheinenden Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Beim Destilliren zersetzt er sich, indem er ein Oel und eine feste Substanz giebt. Er wird durch siedende Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt. In Alkohol aufgelöstes Kali wirkt nicht ein. Durch siedende Salpetersäure wird er zersetzt, indem er eine in siedendem Wasser schmelzbare Substanz giebt.

Er besteht aus:

C	85,4	18 =	1350	86,1
H	6,5	16 =	100	6,4
N	7,6	4/3 =	117	7,5
	100,0		1567	100,0

Diese Formel stellt Cinnamylhydrür plus Ammoniak und minus Wasser dar: $C_{18} H_{16} O_2 + H_4 N^4/_3 = C_{18} H_{16} N^4/_3 + H_4 O_2$.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist daher der des Azobenzoylhydrürs (Hydrobenzamids) analog.

Rechtwinkliges Benzoësäurehydrür nennt L. die Verbindung, welche Robiquet und Boutron-Charlard entdeckten, indem sie feuchtes Chlor in Bittermandelöl leiteten. Er bereitete sie später durch Behandlung dieses Oeles mit rauchender Schwefelsäure, erhielt sie aber bald in einer Form (rechtwinklig), bald in einer andern (schief). Auch durch Behandlung des Oeles mit Chlorschwefel erhält man es. Das Gemenge erhitzt sich sehr und entwickelt Chlorwasserstoffsäure. Nach 24stündiger Ruhe wurde das einige Nadeln enthaltende ölige Product durch ein etwas verdünntes Gemenge von Aether und Ammoniak behandelt. Es bildeten sich drei Schichten. Die untere war eine dicke Substanz, welche hauptsächlich aus Schwefel bestand, die mittlere war eine wässrige Auflösung von Salmiak, und die untere ätherhaltige enthielt ein Gemenge von Oel und rechtwinkligem Benzoësäurehydrür in Auflösung.

Benzimid. Zinin hat gezeigt, dass, wenn man Bittermandelöl der Reaction der Blausäure und des Kalis unterwirft, man eine krystallinische Substanz erhält, die hinsichtlich einiger Eigenschaften dem Benzimid nahe kommt. Letzteres nimmt eine sehr schöne blaue Farbe an, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure zusammenbringt, dagegen beim Zusammenbringen mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine schöne smaragdgrüne. Die Verbindung von Zinin wird durch gewöhnliche Schwefelsäure auch grün gefärbt. Diese beiden Körper, die nicht sehr löslich in Alkohol und in Aether sind, und in Nadeln krystallisiren, können jedoch nicht einer und derselbe Körper sein, wie angenommen wurde. Wirklich wandelt sich das Benzimid unter dem Einflusse der Säuren und der Basen in Ammoniak und in Benzoësäure um, während die Verbindung von Zinin unter denselben Umständen keine Veränderung erleidet. L. erwähnte früher, dass er Benzimid, gemengt mit vielem Benzoïn, in einer festen harzigen Substanz entdeckt habe, welche sich bei Bereitung von Bittermandelöl einmal bildete. Später zeigte er an, dass diese Substanz immer in den Rückständen von der Destillation des mit Kali behandelten oder nicht behandelten Oeles vorkomme. Er hat sich überzeugt, dass in diesem letztern Falle sich nicht Benzimid, sondern wahrscheinlich die Verbindung von Zinin bildet. Sie hat alle Eigenschaften derselben, ausser dass sie in warmer Chlorwasserstoffsäure löslich ist und dass beim Erkalten nichts niederfällt.

Zinin begnügte sich, die Formel seiner Verbindung durch $C_{14} H_{16} O_4 N_4$ auszudrücken. L. glaubt, dass man diesen Körper als

Bittermandelöl betrachten kann, welches den dritten Theil seines Sauerstoffes gegen sein Aeq. Cyan ausgetauscht hat, ohne seine Constitution zu verändern. Die Formel ist der des Sulfazobenzoylhydrürs ganz analog, und man könnte die Verbindung von ZININ Oxycyanobenzoylhydrür nennen.

Imabenzyl. ZININ erhielt, als er Ammoniak in eine weingeistige und siedende Auflösung von Benzyl goss, drei verschiedene Producte, Benzoeäther, eine Verbindung, deren Formel C_{42} H_{30} O_2 N_2 ist, und eine andere, welche nicht analysirt wurde. Seit langer Zeit hatte L. diese Reaction untersucht und bei verschiedenen Versuchen verschiedene Producte erhalten, entweder weil die Flüssigkeiten eine verschiedene Concentration hatten, oder weil die Dauer des Zusammenseins verschieden war. Aber diese Producte waren immer Gemenge. Bei einer Operation erhielt er eine Verbindung, die ziemlich rein zu sein schien. Sie krystallisirte in Nadeln und wurde durch Kali zersetzt. Sie ist daher verschieden von der von ZININ. Sie besteht aus:

C	80,0	14	=	1050,0	80,4
H	5,3	11	=	68,7	5,3
O	7,4	1	=	100,0	7,6
N	7,3	1	=	87,5	6,7
	100,0			1306,2	100,0

Folgende Gleichung giebt von ihrer Bildung Rechenschaft: C_{14} H_{10} O_2 + H_3N = C_{14} H_{11} ON + H_2O. Man kann diesen Körper als Benzyl betrachten, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Imid ersetzt wird.

ROCHLEDER sagt, dass er niemals eine Spur von den Körpern habe erhalten können, welche sich nach L's Angabe bilden, wenn man Ammoniak mit Bittermandelöl mengt. Bei seinen Untersuchungen hat sich immer nur Azobenzoylhydrür gebildet. L. ist es nur einmal gelungen, eine sehr geringe Menge dieses Hydrürs zu bilden, als er sich des rothen Oeles bediente, und bei 12 oder 15 Versuchen hat er beständig Gemenge von Benzhydramid, Azobenzoyl, Benzoylazotid u. s. w. erhalten.

Suberamid. Suberinsaures Methyloxyd, mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, verwandelte sich nach mehreren Tagen in eine weisse krystallinische Substanz. Mit Ammoniakflüssigkeit und dem suberinsauren Aethyloxyde bildete sich nichts. Wurde aber ein Strom von Ammoniakgas in eine Auflösung dieses Aethers in absolutem Alkohol geleitet, so bildete sich eine geringe Menge eines dem vorigen ähnlichen krystallinischen Absatzes. Um diesen neuen Körper zu reinigen, wäscht man ihn mit ein wenig Alkohol, nachher löst man ihn in der Wärme in dieser Flüssigkeit auf und lässt ihn krystallisiren. L. hat diese Verbindung nicht analysirt, welche wahrscheinlich ein Amid oder ein Imid der Suberinsäure ist.

Camphoramid. Wenn man einen Strom von trocknem Ammoniakgas in eine Auflösung der wasserfreien Camphersäure in absolu-

tem Alkohol leitet, so erhitzt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, und beim Abdampfen erhält man eine syrupartige Substanz, die in Wasser unlöslich ist. Chlorwasserstoffsäure zersetzt diese Substanz in der Kälte nicht, während Kali Ammoniak daraus entwickelt und camphersaures Kali sich bildet. Es ist daher wahrscheinlich auch ein Camphoramid oder Camphorimid. *(J. für pr. Chem. XXVII. pag. 309—314.)*

Ueber Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und Metallen, von Balmain.

Kieselsäure und Borsäure erleiden keine Veränderung, wenn man sie in Ammoniakgas durch die Knallgasflamme bis nahe zu dem Schmelzpunkte des Platins erhitzt, aber wenn sie bis zu derselben Temperatur mit Cyankalium statt Ammoniak erhitzt werden, erfolgt eine augenscheinliche Wirkung. Es wurden daher Borsäure und Cyankalium im Verhältnisse von 2 At. des erstern zu 3 von letzterem in einen bedeckten Porcellantiegel gebracht, welcher in einen grössern hessischen Tiegel eingesetzt wurde, und, nachdem der Raum zwischen ihnen mit kleinen Stücken von Holzkohlen ausgefüllt worden war, in einem Windofen bis zum Weissglühen erhitzt. Das Resultat war eine weisse poröse Substanz, welche nicht nur am Boden lag, sondern auch die Wände und den Deckel des Tiegels überzog, wohin sie aufgestiegen war. Die oben gegebenen relativen Mengen wurden deswegen angewandt, damit der Kohlenstoff des Cyans genau in dem Verhältnisse da wäre, um den ganzen Sauerstoff der Borsäure aufzunehmen und blos Kohlenoxydgas zu bilden. Wenn durch Zufall ein Ueberschuss von Borsäure oder Cyankalium angewandt worden war, so schienen sie als eine Verunreinigung in der weissen Masse zurückzubleiben. Folgende ist die beste Art, die weisse Masse zu bereiten. Man nimmt 7 Theile feingepulverte wasserfreie Borsäure und 20 Th. Cyankalium, von Wasser und so weit als möglich auch von Cyaneisenkalium frei, und nachdem man einen hessischen Tiegel mit einer Masse von gepulverter Holzkohle und Gummi belegt und bis zur Verflüchtigung alles Wassers erhitzt hat, bringt man die Mischung in den Tiegel, bedeckt ihn durch einen umgekehrten kleinern Tiegel, welchen man lutirt, und giebt ihm eine Stunde lang Weissglühhitze. Es ist rathsam, einen Tiegel als Deckel zu brauchen, damit hinreichend Raum ist für das Aufsteigen. Das Luftloch mus in den Boden dieses Tiegels und nicht durch das Lutum an der Seite gebohrt werden; ferner, um den Zutritt des Sauerstoffes zu den Materialien zu vermeiden, ist es gut, den obern Tiegel, ähnlich dem untern, auszufüttern. Das Product aus beiden Tiegeln wird, wenn es gewaschen und getrocknet ist, die weisse Masse im Zustande der Reinheit sein. Es ist ein leichter poröser Körper, der schnell zu Pulver zerfällt und, zusammengedrückt, jenes eigenthümliche Ansehen darbietet, welches bei einigen niedergeschla-

genen Cyanverbindungen, in einem schwachen Grade beim Chlorsilber und einigen Jodmetallen etc. bemerkbar ist; es ist unschmelzbar, in kaltem und warmem Wasser, in Auflösungen von Kali, Salzsäure, concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser unlöslich; es wird weder an der Luft verändert, noch reagirt es alkalisch. Mit Kali- oder Natronhydrat erhitzt, entwickelt die Verbindung Ammoniak in Menge; in der desoxydirenden Flamme des Löthrohres wird sie nicht verändert, theilt auch der Flamme keine Farbe mit, aber der oxydirenden Flamme ertheilt sie eine stark grüne Färbung, schmilzt allmälig und giebt eine vollkommene Perle, welche, sowohl heiss als kalt, durchsichtig ist und, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, Curcumapapier bräunt und rothes Lakmuspapier bläut. Wenn die äussere Flamme auf eine grosse Fläche der gepulverten Substanz wirkt, so auch, wenn ein Glasstab damit bestreut ist und in den äussersten Punkt der Flamme gehalten wird, entsteht ein schöner grüner Schein, welcher ohne Zweifel einer stufenweissen Bildung von Borsäure auf der Oberfläche angehört, und bringt man sie jetzt in die innere Flamme, so wird das Mittelste weissglühend, während die äusseren Theile, wo sie mit dem Sauerstoffe der Luft zusammenkommen, noch die schöne grüne Färbung geben. Wird die Verbindung auf geschmolzenes chlorsaures Kali oder auf Salpeter gebracht, so verbrennt sie mit einem schwach grünen Lichte. Sie wird weder durch gelindes Erhitzen mit Kalium oder Natrium, noch vor dem Löthrohre auf Holzkohle mit Blei, Zink etc. verändert. Chlor wirkt bei schwacher Rothglühhitze nicht darauf, und Jod, Schwefel und ätzendes Quecksilbersublimat kann, ohne sie zu zersetzen, davon absublimirt werden. Durch Wasserstoff wird sie bei Rothglühhitze nicht zersetzt, wohl aber wird sie zersetzt unter dieser Temperatur, mit Ausscheidung von Ammoniak, durch Wasserdampf und alle Substanzen, welche Wasser geben, als Kali- und Kalkhydrat, gemeiner Thon, wasserhaltige Phosphorsäure und rhombisches phosphorsaures Natron. Sie ist durch Salzsäure bei schwacher Rothglühhitze nicht zersetzbar, eben so wird sie nicht von Fluorwasserstoffsäure verändert.

Nach einigen dieser Thatsachen scheint es, dass die Verbindung Bor, Stickstoff und Kalium enthält. Mit den Erscheinungen würde $K_3 N_6 B_2$ oder $K_2 N_6 B_2$ am besten übereinstimmen. Bei der Zersetzung durch Kali- oder Kalkhydrat wird eine neue Verbindung gebildet, die möglicher Weise die ursprüngliche Verbindung, mit Sauerstoff vereinigt, enthalten kann, einigermaassen dem cyansauren Kali analog. In diesem Falle kann der durch den Wasserstoff, welcher Ammoniak gebildet hat, frei gewordene Sauerstoff in die Formel aufgenommen werden. Die neue Verbindung wird gebildet, wenn das „Borstickstoffkalium“ mit Kali geschmolzen und ein Ueberschuss von Säure zur Lösung des Erhaltenen gesetzt wird; zuerst erscheint sie als eine milchige Trübung in der Flüssigkeit, aber durch fortgesetztes Sieden sammelt sich ein bedeutender Niederschlag, welcher, getrocknet, ein merkwürdig zusammenhängender fasriger Körper ist.

Beim Erhitzen vor dem Löthrohre giebt sie, ohne zu schmelzen, eine stark grüne Flamme; sie entwickelt Ammoniak in Menge mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali (ein Gemenge, welches B. statt Kalihydrat gebrauchte); in anderer Hinsicht verhält sie sich wie Borstickstoffkalium, ausgenommen, dass sie kein Leuchten zeigt und, wenn sie langsam oxydirt wird, eine sehr flüssige Perle bildet, welche während der Oxydation kleine Bläschen durch Entweichen von Gas austreibt.

Alle Versuche, das Borkstickstoffkalium zu zersetzen, um hypothetischen Borstickstoff zu isoliren, sind bis jetzt ohne Erfolg gewesen. Die Trennung gelingt nicht durch Anwendung von oxydirenden Mitteln, denn beide, Kalium und Bor, nehmen Sauerstoff zu gleicher Zeit auf, und es werden entweder Borsäure und Kali gebildet, oder es entsteht die fasrige Substanz. Kupfercyanid, mit Borsäure erhitzt, giebt eine Masse, welche, nach dem Auswaschen, durch Erhitzen mit einem Gemische von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali Ammoniak entwickelte. Bleicyanid liefert ein Product, welches nicht blos Ammoniak entwickelt, sondern auch ein Phosphoresciren vor dem Löthrohre hervorbrachte, welches nur in der Farbe von dem des Borstickstoffkaliums abwich, indem es mehr gelb und weniger grün war. Beide Massen waren sehr unrein durch den Cyanverbindungen *beigemengte* Oxyde. Die vom Kupfer erhaltene Masse gab eine sehr schöne grüne Flamme vor dem Löthrohre, aber wollte nicht leuchten, und nachdem das metallische Kupfer durch Salpetersäure abgeschieden war, blieb eine Substanz zurück, welche ähnlicher der wahrscheinlich Sauerstoff enthaltenden fasrigen Verbindung als dem Borstickstoffkalium war. Quecksilbercyanid, mit Borsäure erhitzt, gab reichlich Cyan, welches mit einer grünlichen Färbung der Flamme verbrannte, und zugleich sublimirte eine kleine Menge eines weissen krystallinischen Körpers, welcher beweisen kann, dass es eine Verbindung von Quecksilber mit Borstickstoff giebt. Wenn es so ist und man könnte es in grösserer Menge erhalten, so würde diess wahrscheinlich ein Weg zu der vielgewünschten Isolirung des Borstickstoffes sein. Das Sublimat war löslich in Wasser und theilte diesem einen bittern Geschmack mit; die Lösung gab keinen Niederschlag mit einem Eisensalze, aber einen reichlichen weissen mit Zinnchlorür, mit Jodkalium keinen, mit essigsaurem Bleioxyd keinen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen geringen Niederschlag, der unlöslich im Ueberschusse von Säure war. Es war ferner in Alkohol löslich, aber die Lösung brannte nicht mit grüner Flamme. Mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, entwickelt es Ammoniak. Beim Erhitzen theilt es der Flamme eine grüne Färbung mit, verdampft schnell und färbt die Flamme in der nächsten Umgebung grünlich-blau.

Ein Gemisch von 1 Th. wasserfreier Borsäure, mit 2½ Theilen Zinkcyanid in einem ausgefütterten Tiegel (bedeckt und gut lutirt) bis zum Weissglühen erhitzt, giebt einen weissen Körper, im Ansehen dem ähnlich, welcher aus einem Gemenge von Borsäure und Cyankalium erhalten wird. Er giebt, mit Kalkhydrat und kohlensaurem

Kali erhitzt, Ammoniak in Menge und war in kaltem und warmen W., in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, in Auflösung von Chlor, in Kalilauge und Ammoniak unlöslich. Er wird weder durch Chlor bei völliger Rothglühhitze, noch durch ätzendes Sublimat, noch durch Kalium oder Natrium zersetzt. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, aber in der oxydirenden Flamme erscheint eine grüne Farbe und am äussern Rande entsteht eine sehr brillante bläuliche Phosphorescenz, welche Erscheinung ebenfalls durch einfaches Tropfen in die Flamme einer Spirituslampe hervorgebracht wird. Auf geschmolzenes chlorsaures Kali gebracht, verbrennt es mit schwach blauer Flamme.

Die letzte Verbindung ist von Wichtigkeit, da sie ein Mittel zur Bereitung der analogen Verbindungen anderer Metalle durch Erhitzen mit deren Chloriden darbietet. Zur Weissglühhitze in einem ausgefütterten Tiegel im Verhältnisse von 1 Atom derselben (die Zusammensetzung zu $Zn_2 N_6 B_2$ angenommen) zu 2 Atomen des Chlorids erhitzt, giebt sie mit Bleichlorid einen weissen Körper, der, mit einem Gemische von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali erhitzt, Ammoniak in Menge entwickelt und an der Spitze der Löthrohrflamme mit einem gelblich-grünen Lichte phosphorescirt; Wasser, damit gekocht, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, und wenn er vor dem Löthrohre mit Soda auf Holzkohle behandelt wird, erhält man ein deutliches Bleikügelchen und nur eine geringe Spur Zink; mit Kupferchlorid erhält man ein ähnliches Resultat als durch Zusammenschmelzen von Kupfercyanid mit Borsäure.

Chlorsilber giebt eine dem Blei ähnliche Verbindung u. phosphorescirt mit gelblich-grünem Lichte. Sie wird weder durch Salzsäure noch durch Chlor bei schwacher Rothglühhitze, noch durch ätzendes Sublimat zersetzt und scheint unter allen Umständen so beständig wie die übrigen zu sein, indem sie sogar unverändert bleibt, wenn sie in einer Röhre mit Kalium oder Natrium erhitzt wird. Mit den Chloriden des Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums u. Mangans gab sie Resultate, welche Borstickstoffverbindungen dieser Metalle zu sein schienen; aber diese Experimente wurden mit kleinen Quantitäten ausgeführt, nur in der Erwartung, eine lösliche Verbindung zu finden, aber keine derselben entwickelte beim Sieden mit W., Kalkhydrat und kohlensaurem Kali Ammoniak, und das Wasser gab nach dem Kochen mit denselben keinen Niederschlag mit Auflösungen von Blei-, Silber-, Kupfer-, Eisenoxyd etc.

6 Theile Kieselsäure, mit 13 Th. Cyankalium zum Weissglühen erhitzt, gaben eine zerbrechliche poröse glasige Masse, welche nach sorgfältigem Auswaschen reichlich Ammoniak entwickelte, wenn sie mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali erhitzt wurde. Mit geschmolzenem Kali erhitzt, entwickelte sich Ammoniak in Menge. Nach Kochen mit Schwefelsäure gab sie mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali noch Ammoniak. In der desoxydirenden Flamme schmolz sie ruhig und in der oxydirenden mit Entweichen von Gasblasen. Mit Soda gab sie in der desoxydirenden Flamme eine rothe Perle, deren

Farbe in der oxydirenden verschwand und nicht wieder erhalten werden konnte. Nachdem sie mit salpetersaurem Ammoniak erhitzt und gut ausgewaschen worden war, gab sie mit Kalkhydrat und kohlens. Kali mehr Ammoniak als vorher. Hieraus sieht man, dass eine Verbindung von Silicium und Stickstoff mit Kalium, der Borverbindung analog, gebildet worden war und dass sie fast eben so beständig wie jene ist. *(Phil. Magaz. 1842. Octbr. durch Journ. f. prakt. Chem. XXVII. p. 422—430.)*

Rothes und schwarzes oxalsaures Chromoxyd-Kali, von H. Croft.

Die Versuche, das von Turner entdeckte schwarze oxalsaure Chromoxydkali darzustellen, wollten dem Verf. niemals vollständig glücken, aber er erhielt anstatt desselben, wenn er eine sehr concentrirte heisse Lösung des chromsauren Salzes angewandt hatte, einen rothen körnigen Niederschlag, welcher sich als ein neues Salz ergab und den Gegenstand vorliegender Notiz bildet. Die beste Methode, es zu bereiten, ist die, eine so viel wie möglich concentrirte Lösung des chromsauren Salzes anzuwenden; in diesem Falle krystallisirt es beim Erkalten. Das ausgeschiedene Salz muss wieder in einer kleinen Menge Wasser gelöst und umkrystallisirt werden. Es ist jedoch eins der am schwersten krystallisirenden Salze. Es scheint durch freiwilliges Verdampfen nicht besser als aus sehr concentrirten Lösungen zu krystallisiren. Die besten Krystalle bilden sich meistens an der Oberfläche der Lösungen; sie sind sehr kleine dreieckige Plättchen. Das Salz ist von tiefrother Farbe, sowohl im reflectirten als im durchfallenden Lichte; die Auflösung ist grün, oder selbst schwarz (wenn sie concentrirt ist) im reflectirten und roth im durchfallenden Lichte. Die Auflösung, wenn sie bis zum Kochen erhitzt worden ist, bleibt roth, was man am besten bei Kerzenlicht sieht; dasselbe ist mit der Lösung des schwarzen Salzes der Fall, welches beweist, dass das rothe Oxyd des Chroms in diesen Salzen enthalten ist und nicht durch Kochen in die grüne Modification übergeführt wird; das rothe Oxyd muss jedoch, wie bekannt ist, erst mit der Oxalsäure zusammengebracht werden, da man das schwarze Salz niemals durch Auflösen des grünen Chromoxyds in zweifach-oxalsaurem Kali erhalten kann.

Eine Lösung von kaustischem Kali zur Auflösung des rothen Salzes gesetzt, färbt es schön grün, aber bewirkt keinen Niederschlag, bis es gekocht wird, wobei der grössere Theil des Chromoxyds ausgefällt wird. Kohlensaure Alkalien verändern die Farbe zum Theil auf dieselbe Art, aber schlagen das Oxyd nicht so schnell nieder. Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag, so auch Chlorcalcium nicht, wegen der Bildung von Dingler's oxalsaurem Chromoxydkalk; wird

nachher Ammoniak hinzugesetzt, so entsteht eine grüne Fällung, welche Chromoxyd enthält.

Dieses Salz enthält eine grosse Quantität Krystallwasser, welches durch starke Hitze ausgetrieben werden kann; dasselbe ist mit dem schwarzen Salze der Fall (Graham). Es verliert bei 100° C. 15—16 pCt., bei 200° 19 pCt. Der letzte Antheil Wasser kann nur bei 300° entfernt werden. Nahe an diesem Punkte fängt es an, sich zu zersetzen.

Die Bestimmungen des Chromoxyds und des Kalis wurden auf folgende Art ausgeführt. Das Salz wurde bis zum Rothglühen erhitzt; hierbei muss man sorgfältig zu Werke gehen, denn das Salz besitzt die sonderbare Eigenschaft, sich mit beträchtlicher Heftigkeit (ohne Explosion) in ein grünes Pulver zu zersetzen, welches, wenn man nicht nach und nach erhitzt, aus dem Tiegel geworfen wird und so die Analyse verdirbt. Wird die Temperatur langsam erhöht, so behalten die Krystalle ihre Form, aber werden schön dunkelgrün; sobald als die Zersetzung beginnt, zerfallen sie in ein hellgrünes Pulver, welches durch stärkere Hitze braun wird. In verschlossenen Gefässen wird kohlensaures Kali gebildet; aber in einem offnen längere Zeit erhitzt, entsteht chromsaures Kali. Dieses muss durch Wasser ausgezogen, reducirt und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt werden; es ist jedoch besser, die ammoniakalische Flüssigkeit zur Trockne abzudampfen, da das Ammoniak stets einen kleinen Theil des Oxyds auflöst. Die Ammoniak- und Kalisalze müssen aufgelöst, abgedampft, das Ammoniak verflüchtigt und das Kali entweder als Chlorkalium oder durch Platinchlorid bestimmt werden. Die Oxalsäure kann durch Kochen des Salzes mit Schwefelsäure bestimmt werden, wie Graham vorschlägt. Die Analysen ergaben:

$C_2\ O_3$	37,00	36,98	4 =	1811,50	38,098
$Cr_2\ O_3$	21,80	21,83	1 =	1003,63	21,107
KO	13,18	13,11	1 =	589,92	12,405
H_2O	26,42	28,22	12 =	1349,75	28,390
				4754,80	100,000

Das Salz ist also wohl $KO,\ C_2\ O_3 + Cr_2\ O_3,\ 3\ C_2\ O_3 + 12\,aq.$

Wenn man 2 Atome oxalsaures Kali zu 1 Atom des rothen Salzes zusetzt, muss man das schwarze Salz erhalten, was wirklich der Fall ist.

Zur Bildung des rothen Salzes aus zweifach-chromsaurem Kali werden 7 At. Oxalsäure erfordert. $Ko,\ 2\ CrO_3$ und $7\ C_2\ O_3 = KO,\ C_2\ O_3 + Cr_2\ O_3,\ 3\ C_2\ O_3$ u. $3\ C_2\ O_3 + 3\ O$ oder $6\,CO_2$. Durch Anwendung der zwei Substanzen in diesem Verhältnisse erhält man vollkommen reines rothes Salz. Es ist augenscheinlich, dass 7 Atome Oxalsäure, entweder frei oder an Kali gebunden, zur Darstellung des schwarzen Salzes angewandt werden müssen. Keine der Zahlen in der gegebenen Formel zur Bereitung des schwarzen Salzes stimmt mit dieser.

Eigentlich werden erfordert: 19 Gran zweifach-chromsaures Kali, 23 Gran oxalsaures Kali, 55 Gran krystallisirte Oxalsäure. Wenn man die Salze in diesen Verhältnissen anwendet, erhält man blos schwarzes Salz; es ist jedoch besser, das Ganze zur Trockne abzudampfen und wieder zu lösen. *(Phil. Magaz. 1842. Sept. durch Journ. f. pr. Chem. XXVII. p. 431—435.)*

Ueber das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium, von Hochstetter.

Die Eigenschaft einer Auflösung von Chlormagnesium, durch Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid und reine Magnesia zersetzt zu werden, giebt bekanntlich ein einfaches Mittel an die Hand, Talkerde von den Alkalien zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Dieses Verhalten veranlasste Berzelius, auf die Wahrscheinlichkeit einer sehr einfachen Trennung der Kalk- und Talkerde vermittelst dieses Princips hinzudeuten, indem er annahm, dass sich Chlorcalcium ähnlich den alkalischen Chlorüren verhalten werde. Der Verf. suchte das Verhalten einer Chlorcalciumlösung gegen Quecksilberoxyd zu ermitteln. Eine saure Lösung wurde mit Quecksilberoxyd anhaltend gekocht. Anfangs äusserte sich keine Einwirkung beider Stoffe auf einander; sobald aber die Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirter wurde, fing sie an, milchig trübe zu werden. Das Kochen länger fortgesetzt, sah man die Menge des Quecksilberoxyds deutlich abnehmen und in grossen Mengen weisse Flocken sich ausscheiden. Die Masse wurde bei gelinder Hitze zur Trockne gebracht und mit etwas Wasser wieder versetzt. Wenig Wasser brachte keine bemerkenswerthe Veränderung hervor, sobald aber viel Wasser zugesetzt wurde, bildete sich zugleich ein starker rothbrauner Niederschlag. Eine Zersetzung des Chlorcalciums hatte hier offenbar Statt gefunden; sie äusserte sich aber erst deutlich bei einer gewissen Concentration der Lösung, bei welcher das auszuscheidende Kalkerdehydrat unlöslich in der Flüssigkeit ist. Sobald aber dem Kalkhydrat seine Auflöslichkeit durch Zusatz von Wasser wieder gegeben war, wurde die gebildete Quecksilberchloridlösung auch zersetzt, ein Process, welcher in der Bildung des rothbraunen Niederschlages sich zeigte, der bei der Untersuchung sich zusammengesetzt fand aus:

Quecksilberoxyd	95,4
Chlor	3,0
Kalkerde	1,2
	99,6

Die Kalkerde war in dem Niederschlage als kohlensaures Salz vorhanden, durch den Einfluss der Luft während der Behandlung gebildet, gehört also nicht zu der gebildeten Quecksilberverbindung, die in der Zusammensetzung mit dem dreifach-basischen Quecksilberchlo-

rid ziemlich übereinstimmt, dessen Bildung aus der Anwendung einer sauren Chlorcalciumlösung und des deshalb sich bildenden freien Quecksilberchlorids erklärlich ist.

Eine neutrale Chlorcalciumlösung zersetzte sich unter den obigen Umständen gleichfalls und bildete beim Vermischen mit Wasser einen Niederschlag mit weniger Chlorgehalt als der obige, aber es fand sich auch wieder kohlensaurer Kalk vor.

Wenn nun gleich eine sehr verdünnte Chlorcalciumlösung keine Zersetzung durch Berührung mit Quecksilberoxyd erleidet, so scheint doch die eintretende Zersetzung unter den angegebenen Umständen die Anwendung des Quecksilberoxyds zur genauen Trennung der Kalk- und Talkerde unzuverlässig zu machen. (*J. für pr. Ch. XXVII. p.* 373—375.)

Ueber die Tension der concentrirten Schwefelsäure, von Vogel jun.

Berzelius hatte bemerkt, dass ein Gehalt der Luft an Schwefelsäure wohl von nachtheiligem Einflusse bei Bestimmung des Kohlenstoffatomgewichts durch Dumas & Stas gewesen sein könne; in der That hat sich auch Wrede überzeugt, dass conc. Schwefelsäure in trockner Luft nicht unmerklich verdunstet. Ist nun auch dadurch in der That kein Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffatomgewichts veranlasst worden, da Erdmann u. Marchand auch ohne Anwendung von Schwefels. zum Trocknen des Sauerstoffgases ganz dieselben Resultate erhielten, so ist doch die Sache an sich interessant genug. Vogel jun. hat darüber folgende Versuche angestellt:

Die angewendete Schwefelsäure war chemisch reine rectificirte englische Schwefels., welche vorher noch aufgekocht wurde, um die allenfalls darin sich befindende schweflige Säure zu entfernen. Um das Chlorbaryum möglichst von seinem Wassergehalte zu befreien, wurde es zum feinsten Pulver zerrieben und mehrere Tage lang stark getrocknet. Nachdem man sich nach dem Trocknen noch von seiner vollkommenen Auflöslichkeit in Wasser überzeugt hatte, brachte man in den obern Theil einer kleinen Glocke, welche mehrere Tage hindurch vermittelst Chlorcalcium über der Quecksilberwanne ausgetrocknet war, einen Theil des gepulverten Chlorbaryums, in einer dünnen Schicht auf Papier ausgebreitet. Die Schwefelsäure befand sich in einer flachen Schale auf einem Teller unter der Glocke, ungefähr 1 Zoll von der Chlorbaryumschicht entfernt. Nachdem die Glocke mit Quecksilber gesperrt war, liess man sie während 3 Tagen an einem kühlen, wenigstens vor dem directen Einwirken der Sonnenwärme vollkommen geschützten Orte ruhig stehen. Es fand sich bei der Untersuchung, dass die über Schwefelsäure auf die angegebene Art suspendirte Schicht Chlorbaryum sich nicht mehr vollständig in Wasser auflöste, sondern die Auflösung war schwach milchig. Die

Trübung verschwand auch nicht auf Zusatz von chemisch reiner Salzsäure.

Unter eine andere Glocke mit trockner Luft brachte V. 2 kleine Cylindergläser, das eine mit Schwefelsäure, das andere mit getrocknetem Chlorbaryum gefüllt. Auch in diesem Falle, wo nur sehr kleine Oberflächen geboten waren, zeigte sich nach 3 Tagen eine sehr bemerkbare Unauflöslichkeit des Chlorbaryums in Wasser.

Unter eine durch Chlorcalcium mehrere Tage getrocknete, mit Quecksilber gesperrte Glocke brachte man eine Schale mit 6 Unzen concentrirter Schwefelsäure und darüber, ungefähr $^1/_2$ Zoll von der Oberfläche der Schwefelsäure entfernt, auf einem flachen Teller eine dünne Schicht gut getrocknetes Chlorbaryumpulver. Nach 5 Tagen untersuchte man das angewandte Chlorbaryum und fand, dass es sich nicht mehr vollständig in Wasser, welches zur Vorsicht mit Salzsäure versetzt war, auflöste, sondern es blieb ein Rückstand von 1,011 Gr. Dass dieses Ungelöste wirklich schwefelsaurer Baryt war, zeigte sich bei der Behandlung mit Kohle.

Statt des Chlorbaryums wandte man in einem andern Versuche kaustisches Kali an. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass dasselbe keine Spur von Schwefelsäure enthielt, brachte man eine Quantität dieses chemisch reinen Kalis, nachdem man es vorher geschmolzen, unter eine trockene Glocke über concentrirte Schwefelsäure, wie diess in den oben beschriebenen Versuchen mit Chlorbaryum geschehen war. Nach 3 Tagen löste man das angewandte Kali in destillirtem Wasser auf und präcipitirte mit Chlorbaryum. Der Niederschlag löste sich nicht mehr vollständig in reiner Salzsäure auf, sondern es blieb eine sehr bemerkbare Trübung, woraus hervorgeht, dass sich durch das in der trocknen Luft abgedunstete Schwefelsäuregas etwas schwefelsaures Kali gebildet hatte. *(Journ. für prakt. Ch. XXVII. p.* 368—373.*)*

Chemische Untersuchung des *Fucus Amylaceus* (*Sphaerococcus lichenoides Ag.*), von Wonneberg und Kreyssig.

Behufs der Untersuchung wurde eine Quantität fein geschnitten, mit Wasser gekocht und colirt, wodurch eine sehr schleimige Flüssigkeit erhalten wurde, wovon ein Theil, mit absolutem Alkohol vermischt, sogleich einen flockigen Niederschlag von Pectin gab, der bei längerem Stehen sich vergrösserte.

Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit Jodtinctur vermischt; diese verhält sich jedoch bei einem geringen Zusatze indifferent, bei einem grösseren Zusatze wurde die Flüssigkeit schwach bläulichgrün gefärbt. Hingegen ein Querdurchschnitt des aufgeweichten *Fucus* wurde beim Befeuchten mit Jodtinctur augenblicklich blau gefärbt; diess beweist, dass das Amylon sich mehr in dem Zellgewebe befin-

det und erst dann aufgelöst wird, wenn der *Fucus* fein gepulvert mit Wasser in der Wärme behandelt wird.

Salzsäure erzeugte in einem andern Theile der Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag von Gummi.

5 Gran zerschnittener *Fucus* liefern durch Kochen mit 2 Unzen Wasser $1^1/_2$ Unze schleimiges Decoct und eine Unze *Gelatina*. Beim wiederholten Kochen des Rückstandes erhielten wir immer noch schleimige Absude, welche beim Erkalten zu einer Gallerte gestanden; wird der *Fucus* dagegen fein gepulvert und mit Wasser gekocht, so wird er fast vollständig, mit Hinterlassung einer geringen Menge von Holzfaser, aufgelöst, und liefert nicht nur sehr schleimige Decocte, sondern auch eine reichliche Menge *Gelatina*, und wir empfehlen daher den *Fucus* in Pulverform, analog wie die *Rad. Salep.* zu kochen, medicinisch anzuwenden.

Sein Geruch erinnert sehr deutlich an den der Schwämme (*Spongiae marinae*). Diese Erscheinung veranlasste, denselben auf einen Gehalt an Jod zu prüfen, und es wurde demnächst ein Theil des schleimigen Absudes mit einem Ueberschusse von Amylon vermischt und in der Wärme behandelt; es verhielt sich aber selbst nach längerem Stehen indifferent; beim Zusatze von Chlorwasser und namentlich, wenn der Absud noch ungelöste Theile des *Fucus* enthält, zeigt sich schwachbläuliche Färbung. Demnächst enthält der *Fucus* das Jod nicht isolirt, sondern vielmehr im gebundenen Zustande, und es deutete diese Reaction auf Spuren von Jodmetallen.

Hierauf wurde ein Theil des *Fucus* auf Platinblech verbrannt, der Rückstand mit Wasser behandelt, filtrirt, und ein Theil des Filtrats mit oxalsaurem Ammoniak vermischt, wodurch augenblicklich ein starker weisser Niederschlag von Kalk entstand. Es wurde nun so viel oxalsaures Ammoniak hinzugesetzt, bis eine davon abfiltrirte Probe durch einen neuen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak nicht mehr getrübt wurde, bis also aller Kalk ausgefüllt war. Hierauf wurde die Flüssigkeit vom oxalsauren Kalk abfiltrirt und auf Talkerde durch phosphorsaures Ammoniak und Aetzammoniak geprüft; ein weisser Niederschlag zeigte auch wirklich die Gegenwart von etwas Talkerde an. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf Platinblech verdampft, wobei ein Rückstand hinterblieb; dieser wurde in Wasser gelöst und mit Platinsolution vermischt, wodurch ein gelber Niederschlag von Chlorplatinkalium erfolgte.

Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem erhaltenen Chlorplatinkalium abfiltrirt, und um das überflüssig hinzugefügte Platin abzuscheiden, in die filtrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, das Gefäss bedeckt und nach einiger Zeit die Flüssigkeit von dem Schwefelplatin abfiltrirt und abgedampft, wo sie Natron hinterliess. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryum vermischt, wodurch ein im Wasser, in Salz- und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag gefällt wurde; also waren schwefelsaure Salze vorhanden. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte einen weissen, theil-

weisen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Es waren demnach Chlormetalle und phosphorsaure Salze vorhanden.

Es wurde ferner ein anderer Theil des *Fucus* mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, neutralisirt und mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, wodurch eine schwach schwarze Färbung entstand.

Die wesentlichen Bestandtheile des *Fucus amylaceus* sind also: Pectin, Gummi, Stärkmehl; ausserdem enthält derselbe noch eine ziemlich bedeutende Menge schwefels. Kalk, Spuren von phosphorsaurem Kalke, schwefelsaures Kali und Natron, Jodkalium, Chlormagnesium, Eisenoxyd und Holzfaser. *(Allg. pharm. Zeitschr. von* ARTUS *Heft I. p.* 4—8.)

Darstellung des doppeltkohlens. Natrons, nach ARTUS.

Nach dem Verf. kann man sich der Eigenschaft der Kohle, Gase zu condensiren, sehr gut zu schneller Bereitung von doppeltkohlens. Natron in folgender Weise bedienen:

Man vermische 2 Theile zerfallenes, einfach-kohlensaures Natron mit 1 Theil frischgeglühter und erkalteter, feinzerriebener, weicher Holzkohle, befeuchte die Masse mit etwas Wasser, bringe dieselbe in einen etwas mehr hohen, als weiten Cylinder und leite Kohlensäuregas hinein, welches durch den Gährungsprocess aus dem Zucker mittels Ferment erzeugt wurde. Dieses Kohlensäuregas lässt man 24 Stunden einwirken, wo dann die Masse herausgenommen und in einem Mörser, der gleichförmigen Vertheilung halber, gerieben wird; der Masse wird dann noch etwas Wasser zugesetzt, wiederholt in den Cylinder gebracht und Kohlensäuregas hineingeleitet. Nach Verlauf von 24 Stunden wird die Masse abermals herausgenommen, in einem Mörser zerrieben, in den Cylinder gebracht und Kohlensäuregas hineingeleitet, und diese Operation wird noch einmal wiederholt, worauf das fernere Hineinleiten von Kohlensäuregas unterbrochen, die Masse herausgenommen, in eine Abdampfschale gebracht und mit 8 Theilen heissem Wasser übergossen und dann noch heiss filtrirt wird, worauf die Lösung in eine Abdampfschale gegossen und der Krystallisation überlassen wird. Das gebildete neutrale kohlensaure Natron krystallisirt dann heraus, wogegen das einfache Carbonat in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, welche abgegossen wird und zu anderweitigen Zwecken verwendet werden kann. Das rückständige doppeltkohlensaure Natron wird hierauf zur Entfernung der letzten Antheile von einfachkohlensaurem Natron, das dem doppelt-kohlensauren Natron noch beigemengt ist, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen und dann getrocknet.

Auf diese Weise erhält man etwas mehr, als $^2/_3$ der angewandten Menge einfach-kohlensauren Natrons, doppelt-kohlensaures Natron

von guter normaler Beschaffenheit, und die Kohle ist demnach ein sehr gutes Unterstützungsmittel zur Absorption des Kohlensäuregases, wodurch die Operation beschleunigt wird. Zugleich aber wird auch durch Berührung der Kohle das neutrale kohlensaure Natron sehr schön weiss. *(Allgem. pharm. Zeitschr. von ARTUS Heft I. p. 33—36.)*

Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern u. zum Trinken, nach ARTUS.

1. *Materialien.* Dahin gehört zunächst: Eisen, und zwar am besten als feiner Draht. Um den Oxydationsprocess und die Auflösung des gebildeten Eisenoxyduls noch mehr zu unterstützen, wird der Eisendraht in ein irdenes Gefäss gebracht, mit verdünnter Salzsäure übergossen und zwei Stunden lang mit dem Eisendrahte in Berührung gelassen. Zu einem Pfunde bürgerlichen Gewichtes wendet man 2 Loth gewöhnliche käufliche Salzsäure an, und vermischt die Salzsäure mit so viel gemeinem Wasser, dass die Flüssigkeit den Eisendraht vollkommen bedeckt, wozu ungefähr 3—4 Ø. Wasser hinreichend sind. Hierauf wird das salzsäurehaltige Wasser von dem Eisendrahte abgegossen, der Draht so lange mit gewöhnlichem Brunnenwasser abgespült, bis das Wasser das Lakmuspapier nicht mehr verändert.

Gewöhnliches Gerstenmalz, welches aus jeder Brauerei leicht und mit wenigem Kostenaufwande zu haben ist, woraus durch die Einwirkung des Fermentes die zur Auflösung des Eisenoxyduls erforderliche Menge Kohlensäuregas erzeugt wird.

Ferment (Hefe), wozu gewöhnlich Bierhefe benutzt werden kann.

Wasser, und zwar eignet sich hiezu am zweckmässigsten das weiche Flusswasser, welches weniger Kalktheilchen enthält.

2. *Gefässe.* Ein irdenes Gefäss, um das Eisen zur Oxydation vorzubereiten; dazu kann jede gewöhnliche, etwas geräumige, irdene Schüssel benutzt werden. Ein grosser, geräumiger, irdener Topf oder, besser statt dessen, ein kupferner Kessel, worin theils das Malz abgekocht, theils auch das Wasser erwärmt wird, womit man die fertige eisenhaltige Flüssigkeit verdünnt. Ein grobes Seihetuch, um das ausgezogene Malz von der Flüssigkeit zu trennen. Ein hölzernes Gefäss, worin die Malzabkochung mit Ferment und dem Eisendraht in Berührung gebracht und worin die Auflösung des Eisens bewirkt wird; dazu eignet sich am besten ein kleines, mit einem Deckel versehenes, Brühfass, welches zuvörderst sorgfältig durch Ausbrühen mit heissem Wasser von seinen Unreinigkeiten zu befreien ist. Eine gewöhnliche Badewanne, worin das eigentliche Bad unternommen wird; und endlich ein hölzerner, kleiner Dreifuss, damit der Eisendraht aufgehängt wer-

den könne, mehr vertheilt werde, und so der gährenden Flüssigkeit mehr Berührungspunkte darbiete.

(Schluss folgt).

Kleinere Mittheilungen.

Lejeune's Balsam gegen Erfrierungen hat folgende Zusammensetzung: Man löse 3 Grammen Campher in 16 Gr. Benzoëtinctur (*Alcoolé au* 5°) auf, vereinige damit unter Reiben 6 Gr. Jodkalium, 32 Grammen Bleiessig, 64 Gr. einer Mischung aus Rosenwasser und rectificirtem Alkohol von 20° B; darauf löse man andrerseits 32 Grm. Seife in 64 Grm. derselben Mischung von Rosenwasser und Alkohol mit Hülfe der Wärme und vereinige beide Lösungen sogleich. Dann setzt man einige Tropfen irgend eines äther. Oeles zu, und füllt in weithalsige Flacons, die man gut verkorkt u, versiegelt. (*Gaz. des Hop.* 1843. *No.* 28.)

Gegen Verbrennungen bei Kindern ist nach Payen die Anwendung eines aus Mandelöl und Kalkmilch bereiteten Liniments auf gekrämpelter Baumwolle das beste Mittel. Nach Miquel wird jenes Liniment am besten durch Zusammenschütteln von 1 Th. Mandelöl und 2 Th. gesättigtem Kalkwasser bereitet. (*Gaz. des Hop.* 1843. *No.* 28.)

Linimentum causticum Landolphi. Dieses von dem Neapolitaner Landolphi gegen carcinomatöse Geschwüre mit Glück angewendete Mittel besteht aus 2 Gr. *Pasta fr[illegible]mi* (bekanntlich bestehend aus Zinnober und Drachenblut ana 16 Th. u[illegible]ssem Arsenik 8 Th.), 2 Decigr. *Morph. acet.* u. 30 Gr. *Ceratum album.* (*[illegible]er.* 1843. *No.* 296.)

Das Quecksilberchlorid wird gegen Hautkrankheiten nach Plisson am besten in der Form von [illegible]cken Papierstreifen angewendet, die man mit einer durch 600 Gr. dest. W. verdünnten Lösung von 10—50 Centigr. Sublimat und eben so viel Chlorkalium in möglichst wenig Alkohol getränkt hat. (*l'Exper.* 1843. *No.* 296.)

Ameisensäure im Terpentinöl ist auch von Laurent beobachtet worden, sie hatte sich in kleinen Krystallen am Deckel der Zinkkästen abgesetzt, in welchen eine Terpentinölfabrik bei Bordeaux ihre Vorräthe bewahrt. (*Journ. für prakt. Chem. XXVII. p.* 316.)

Adipinsäure und Lipinsäure. Bromeis hat bekanntlich für Adipinsäure dieselbe Zusammensetzung gefunden, wie Laurent, betrachtet sie aber als zweibasisch. Laurent fand im Silbersalze 57,00 Ag (Rechnung 56,72), im Bleisalze 60,5 [illegible] (Rechnung 59,95), im Kalksalze 65,86 CaO u. 8,4 Aq (Rechnung nach der Formel $C_7 H_9 O_3$ [illegible] CaO, H_2O 25,43 Kalk, 8,00 Wasser), im Strontiansalze [illegible] aq (Rechnung nach Ad, SrO, $1^1/_2$ aq 9,6). Er bleibt trotz des halben Sauerstoffaequivalents dabei, dass die Säure einbasisch ist. — Lipinsaures Silberoxyd enthielt 62,9 Silber, das Barytsalz (wasserfrei) 57,7 Baryt; die krystall. Säure ist also $C_5 H_4 O_3$, 2 H_2O, die sublimirte $C_5 H_4 O_3$, H_2O, die Säure des Salze $C_5 H_4 O_3$; demnach hätte man 62,8 Silber und 57,7 Baryt erhalten sollen. (*J. f. pr. Ch. XXVII. p.* 314—316.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. April 1843. № 17.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Einige neue Verbindungen der Indigreihe, von LAURENT. — Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern u. zum Trinken, nach ARTUS (Schluss). — Prüfung des Essigs auf spanischen Pfeffer, Seidelbast und Bertramswurzel, nach ARTUS. — Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS.

KL. MITTH. Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure. — Tutia. — Opodeldoc durchsichtig zu erhalten. — Verbindung von Kieselerde und Kohle. — *Collyrium Lugsor.*

Einige neue Verbindungen der Indigreihe, von LAURENT.

Isatoschwefligsaure Salze *(Isatosulfites).* Die schweflige Säure übt keine Wirkung auf das Isatin aus, weder unter Einfluss von Wasser, noch unter dem des Alkohols, als auch trocken. Aber ganz anders verhält es sich, wenn man zuvor das Isatin mit einer starken Base verbunden hat.

Um isatoschwefligsaures Kali darzustellen, verbindet man erst Isatin mit Kali und lässt hierauf gasförmige schweflige Säure durch die Lösung streichen. Besser ist es, isatinsaures Kali, welches einmal umkrystallisirt worden ist, anzuwenden, weil sich dann das isatoschwefligsaure Salz leichter reinigen lässt. Wenn die Flüssigkeit mit schwefliger Säure gesättigt ist, lässt man sie abdampfen und krystallisiren. Beim Erkalten scheidet sich ein Salz in ziemlich breiten Blättchen ab; man giesst die Mutterlauge ab und unterwirft das Salz einer nochmaligen Krystallisation. Oder man zerreibt das Isatin und kocht es mit einer Lösung von doppeltschwefligsaurem Kali, bis das Isatin verschwunden ist, worauf man die Flüssigkeit abdampft, um das Salz auskrystallisiren zu lassen.

Das isatoschwefligsaure Kali ist schwach gelb gefärbt, ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in langen, sehr glänzenden Blättchen. Durch freiwilliges, sehr langsames Abdampfen wurde es in der Form vollkommen deutlicher Prismen erhalten, welche einem neuen Krystallsysteme (dem diklinometrischen?) angehören. Es ist neutral;

in kaltem Alkohol sehr wenig, aber in kochendem ziemlich löslich. Seine Auflösungen sind gelb. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, wird es orangegelb, hierauf orangeroth. Zugleich bläht es sich auf und lässt Wasser entweichen. Durch stärkere Hitze zersetzt es sich, wird schwarz und es entwickelt sich ein dicker rother Körper, der ohne Krystallisation erstarrt.

Jod zersetzt es beim Kochen, Isatin wird niedergeschlagen und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Chlor zersetzt es gleichfalls unter Bildung von Schwefelsäure, aber es scheidet sich Chlorisatin oder Bichlorisatin aus, je nachdem die Einwirkung des Chlors längere oder kürzere Zeit dauerte. Salzsäure scheint es in der Kälte für den ersten Augenblick nicht zu zersetzen. Die Lösung geht vom Gelben ins Orangerothe über und stösst zugleich einen Geruch nach schwefliger Säure aus. Nach einigen Minuten scheiden sich Krystalle von Isatin aus, wenn die Lösung hinreichend concentrirt war. Giesst man in eine kochende Auflösung des isatoschwefligsauren Salzes Salzsäure, so entwickelt sich sofort unter Aufbrausen schweflige Säure, und Isatin wird niedergeschlagen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, zu einer concentrirten und heissen Lösung gebracht, färbt die Flüssigkeit dunkler. Beim Erkalten bildet sich ein gelblicher Niederschlag kleiner mikroskopischer Nadeln. Diese Nadeln sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Auf *brennende* Kohlen geworfen, verbreiten sie einen dem Indigo ähnlichen Geruch, der nicht schwefligsauer zu sein scheint. Auf Platinblech erhitzt, werden sie violettroth, welche Farbe von der Gegenwart des Isatins herzurühren scheint, denn ein Tropfen Alkohol und ein Stückchen kaustisches Kali lösen diesen Körper unter Bildung eines schwarzen Salzes auf, welches sich durch schwaches Erwärmen entfärbt. Von kaustischem Kali werden die Nadeln aufgelöst und bilden eine hefenfarbige Lösung; diese Farbe verschwindet durch Kochen. Setzt man zu dieser Lösung Salzsäure, so wird sie gelb und durch Abdämpfen scheidet sich Isatin mit einer weichen orangenen Substanz aus, welche ein Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet. Diese Nadeln haben viel Aehnlichkeit mit dem Isathyd.

Das Salz verliert bei 100° 10,4 p. c. Wasser; wasserfrei besteht es aus:

C	36,48	16 =	1200	37,18
H	1,99	10 =	62	1,93
N	18,93	2 =	175	5,42
O		4 =	400	12,39
KO	17,75	1 =	590	18,29
SO_2	24,85	2 =	800	24,79
	100,00		3227	100,00

Das krystallisirte Salz enthält noch 5 Atome Wasser.

100 Theile krystallisirtes Salz sollen 60 p. c. Chlorisatin geben; L. hat 55 p. c. erhalten. Allerdings muss sich durch das Auswaschen ein Verlust ergeben, der weit grösser werden kann und sich zum

Theil durch die Bildung einer gewissen Menge Bichlorisatin ausgleicht.

Das isatoschwefligsaure Salz kann betrachtet werden entweder als eine Verbindung von doppeltschwefligsaurem Kali mit Isatin, oder als doppeltschwefligsaures Isatin mit Kali. Die isatoschwefligsauren Salze sind isomer mit den indigschwefelsauren Salzen. Bringt man isatoschwefligsaures Kali in eine Lösung von Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium und essigsaurem Kupferoxyd, so entsteht kein Niederschlag; setzt man aber zur alkalischen Lösung ein wenig Ammoniak, so wird sie mahagonifarben. Durch Kochen nimmt sie ihre erste Farbe wieder an; giesst man sie hierauf in Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium oder Chlorcalcium, so bilden sich Niederschläge, welche gelb scheinen; aber werden sie auf ein Filter gebracht und gewaschen, so werden sie weiss, während die durchgelaufene Flüssigkeit gelb ist; die Niederschläge sind schwefligsaure Salze. Das Ammoniak wandelte demnach das Kalisalz in schwefligsaures Kali und Ammoniak um, während das Isatin im Ammoniak gelöst blieb. Isatoschwefligsaures Kali, zu einer Bleizuckerlösung gebracht, giebt einen gelben Niederschlag; aber beim Absetzen sieht man, dass er weiss und mit Isatinkrystallen gemengt ist. Der weisse Niederschlag ist schwefligsaures Bleioxyd. Wird Kalisalz zu einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so entsteht ein gelber Niederschlag, der schwefligsaures Silberoxyd und Isatin ist, und die Flüssigkeit wird sauer. Wenn das Kalisalz in Alkohol gelöst ist, so fällt schwefligsaures Silberoxyd, und Isatin bleibt gelöst.

Setzt man eine Lösung eines isatoschwefligsauren Salzes zu einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder besser, lässt man schwefligsaures Silberoxyd mit Ammoniak und Isatin schwach kochen, so erhält man einen karminrothen Niederschlag.

Isatoschwefligsaures Ammoniak. Um dieses Salz darzustellen, kocht man zerriebenes Isatin mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak. Ist das Isatin aufgelöst, so dampft man die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren.

Das Ammoniaksalz, wenn es durch ein- oder zweimalige Krystallisation gereinigt ist, erscheint in kleinen rhombischen blassgelben Tafeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem W. aber sehr löslich sind. Durch einen Ueberschuss von Ammoniak wird es sogar beim Kochen nicht zersetzt. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es einen gelben Niederschlag, der ein Gemisch von Isatin und schwefligsaurem Silberoxyd ist. Es scheint sich durch kalte Salzsäure langsamer als das Kalisalz zu zersetzen.

Es enthält 26,8 SO_2; die Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$, $H_8\ N_2O\ 2\ SO_2$ fordert 27,00.

Chlorisatinschwefligsaures Kali wird erhalten, wenn man einen Strom schweflige Säure in eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali leitet. Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein strohgelbes, fasrig blättriges Salz, welches in kaltem W. wenig löslich ist. Die Säuren zersetzen es; Chlorisatin schlägt sich nieder und

schweflige Säure entweicht. Chlor zersetzt es ebenfalls, indem es die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt. Wird es zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so bildet es einen gelben Niederschlag, der wahrscheinlich ein Gemenge aus schwefligsaurem Silberoxyd und Chlorisatin ist. Ist das Silbersalz ammoniakalisch, so entsteht ein karminrother Niederschlag.

Das Salz enthält:

Clorisatin	62,0	1 =	2267	62,02
SO_2	22,0	2 =	800	21,86
KO	16,0	1 =	590	16,12
	100,0		3657	100,00

Bichlorisatinschwefligsaures Kali erhielt L. durch Kochen von Bichlorisatin mit doppeltschwefligsaurem Kali. Es ist schwach gelb gefärbt, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist wenig löslich in kochendem Wasser. Durch die Einwirkung von Säuren zersetzt es sich; es fällt Bichlorisatin, und schweflige Säure entwickelt sich. Es enthält 14,2 KaO, die Rechnung nach $C_{16}\ H_6\ Cl_4\ N_2\ O_4\ 2\ SO_2$, KO fordert 14,4.

Bibromisatinschwefligsaures Kali. Lässt man einen Strom von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von bibromisatinsaurem Kali streichen, so erhält man einen Niederschlag von bibromisatinschwefligsaurem Kali, welcher gelb und sehr wenig in W. löslich ist. Es wird, wie die vorigen, durch Säuren zersetzt; Bibromisatin schlägt sich nieder und schweflige Säure entweicht. Das Salz enthält 10,0 p. c. Kali (Rechnung 11,4).

Isatin löst sich nicht im neutralen schwefligsauren Kali.

Es scheint, dass es mit dem neutralen schwefligsauren Natron eine Verbindung eingehen könnte, denn giesst man in die Lösung eine Säure, so schlägt sich Isatin nieder.

Phosphorigsaures Natron löst das Isatin beim Kochen. Dampft man die Lösung im luftleeren Raume ab, so erhält man ein in Nadeln krystallisirtes Salz, das in Wasser sehr löslich ist. Mit Salzsäure behandelt, lässt es nach und nach Isatin fallen.

Sulfisatanigsaure Salze (*Sulfisatanites*). Wenn man Sulfesatyd mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak zusammenbringt, erhält man ein in W. lösliches Salz und eine oder mehrere andere unlösliche Substanzen.

Um das lösliche Salz darzustellen, löst man Sulfesatyd in etwas Alkohol und giesst es zu doppeltschwefligsaurem Ammoniak. Durch Kochen wird Alles gelöst, oder vielmehr das Sulfesatyd verschwindet und gewöhnlich bildet sich ein graulicher Absatz. Um das neue Salz zu reinigen, wird die Lösung filtrirt und bis fast zur Trockne abgedampft. Man behandelt den Rückstand mit W. und filtrirt nochmals. Hierauf schlagen sich durch behutsames Abdampfen gewöhnlich Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak (*Sulfisatanite d'ammoniaque*) nieder. Wenn die Krystallisation nicht gelingen will, so dampft man vollends bis zur Trockne ab und löst den Rückstand in kochendem

Alkohol; das neue Salz krystallisirt dann in kleinen Prismen, welche man wieder in Wasser lösen muss und durch freiwilliges Abdampfen krystallisiren lässt. Man erhält auf diese Art rectanguläre Tafeln. Eine Fläche dieser Tafeln ist durch 2 Facetten ersetzt, welche unter 93° gegen einander geneigt sind.

Dieses Salz besitzt Eigenschaften, die ganz verschieden von denen der isatoschwefligsauren Salze sind. Es ist schwach gelb gefärbt, sehr löslich in W. und etwas weniger in Alkohol. Salzsäure, in seine Lösung gegossen, entwickelt nicht schweflige Säure und bewirkt keinen Niederschlag. Ein Strom Chlor, in eine kalte oder warme Lösung geleitet, bildet keine Schwefelsäure und bringt keinen Niederschlag hervor. Jedoch scheint das Salz zersetzt zu werden, denn nach dem Abdampfen der Lösung erhält man Nadeln anstatt der Tafeln. Es bewirkt keinen Niederschlag in Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Blei- oder Silbersalzen. Es besteht aus:

C	38,9	16 =	1200	38,7
H	4,1	20 =	125	4,0
N	10,8	4 =	350	11,2
S	14,2	2 =	400	13,0
O	24,6	8 =	800	25,8
H_2O	7,4	2 =	225	7,3
	100,0		3100	100,0

Setzt man voraus, dass dieses Salz schweflige Säure enthält, so kann man sie, wie folgt, zusammenstellen: $C_{16} H_{12} N_2 O_3 + 2 SO_2 + H_6 N_2 O + 2 H_2 O$.

L. hat den Namen Isatan einer Verbindung gegeben, die weiter ten beschrieben wird und deren Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_3$ ist. Er t vorausgesetzt, dass sie in die Verbindung des Salzes eingehe.

Sulfisatanige Säure (*Acide sulfisataneux*). Um diese S. rzustellen, wurde sulfisatanigsaures Ammoniak in Alkohol gelöst, rauf man tropfenweise eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol etzte, so lange als sich ein Niederschlag bildete. Das Platinchlo--Ammoniak wurde durch Filtriren abgeschieden, so wie durch einen om Schwefelwasserstoffgas der geringe Ueberschuss von Platin ge- und hierauf die Flüssigkeit abfiltrirt. Durch Abdampfen erhielt kleine blätterige Nadeln von sulfisataniger Säure.

Die im Vacuo getrocknete Säure enthielt:

C	43,5	16 =	1200	45,0
H	3,6	14 =	88	3,3
N		2 =	175	
O		4 =	400	
SO_2		2 =	800	
			2663	

satan. Beim Kochen von Sulfesatyd mit doppeltschwefligsau-Ammoniak erhält man gewöhnlich einen blassröthlichen Nieder-, welcher ein Gemenge von Indin und einer weissen Substanz *A*

zu sein scheint, die schwerlöslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie sich beim Erkalten in kleinen kurzen Nadeln niederschlägt, die dem blossen Auge kaum sichtbar sind. L. hat sie nicht vom Indin trennen können. Mit Kali zusammengebracht, bildet sie isatinsaures Kali, und durch Zusatz von Salzsäure fällt Isatin mit einer andern, in Alkohol wenig löslichen Substanz.

Bei einer andern Bereitung erhielt L. ein weisses Pulver, im Ansehen dem vorigen ähnlich. Er löste einen kleinen Theil in kochendem Alkohol und liess es krystallisiren. Nachdem er sich durch ein Mikroskop versichert hatte, dass alle Krystalle einander ähnlich waren, unterwarf er dieses weisse Pulver, welches er Isatan nennt, der Untersuchung.

Da es in Alkohol fast unlöslich ist, kochte man es mit einer grossen Menge desselben, um für den Fall, dass Etwas der Substanz *A* vorhanden sei, diese zu entfernen. Die kleinen Isatankrystalle, welche sich aus dem Alkohol absetzen, erscheinen je nach ihrer Lage entweder deutlich rechtwinklig, oder in Form zugespitzter Ovale; bis zum Schmelzen erhitzt, wird es rothbraun, und wenn man es dann mit siedendem Wasser behandelt, so löst dieses Isatin auf und es bleibt violettes Indin, welches mit einem Tropfen Alkohol und festem Kali sich in schwarzes indinsaures Salz umwandelt. Eine weingeistige Auflösung von Kali zersetzt es. Die Auflösung ist gelb *und bei* Wasserzusatz fällt kein Hydrindin nieder; giesst man Salzsäure hinzu, so bildet sich ein gelblicher harziger Niederschlag, der ein Gemenge von Isatin und einer harzigen Substanz ist. Siedende Salpetersäure zersetzt es, man erhält ein violettrothes Pulver, welches dem Nitrindin gleicht. Es besteht aus:

C	68,72	16 =	1200	68,57
H	4,36	12 =	75	4,28
N	10,50	2 =	175	10,00
O	16,42	3 =	300	17,15
	100,00		1750	100,00

Unter dem Einflusse der Wärme geben 3 Atome Isatan 1 Atom Isatin, 2 At. Indin und 1 Atom Wasser.

Das Indin und das Nitrindin geben ebenfalls Verbindungen mit dem doppeltschwefligsauren Ammoniak unter dem Einflusse des Alkohols und der Siedehitze. Wird das mit Indin gebildete Salz mit Salzsäure behandelt, so entwickelt sich keine schweflige Säure und es entsteht kein Niederschlag von Indin. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher beim Sieden röthlich und zuletzt schwarz wird. Der schwarze Niederschlag enthält Schwefelsilber.

Isatinsalze, Chlorisatinsalze etc. Giesst man eine concentrirte Kalilösung auf Isatin, so löst es sich in der Kälte mit dunkler rothvioletter Farbe auf; versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser und bringt sie zum Sieden, so wird die Farbe blassgelb und die Auflösung enthält nun isatinsaures Kali. Die isatinsauren Salze sind gelb;

die erste Färbung beim Zusammenbringen von Isatin mit Kali gehört demnach einer eigenthümlichen Verbindung an, welche nicht isatinsaures Kali ist, sondern blos Isatin und Kali enthält. Diese Verbindung ist roth und wenig beständig; sie nimmt sehr schnell 1 At. W. auf, um Isatinsäure zu bilden. Wenn man Ammoniak auf Isatin giesst, löst sich das letztere auf und bildet eine karminrothe Flüssigkeit, welche beim Neutralisiren mit einer Säure einen Niederschlag von Isatin giebt. Sie enthält jedoch kein isatinsaures Ammoniak, denn die isatinsauren Salze fällen die Silbersalze mit gelber Farbe nur, wenn sie concentrirt sind, während die Auflösung des Isatins in Ammoniak einen karminrothen Niederschlag giebt, der eine Verbindung von Isatin und Silberoxyd ist.

Man hat weiter oben gesehen, dass das isatoschwefligsaure Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt (ein Gemenge von schwefligsaurem Silberoxyd und Isatin) und dass dieser Niederschlag bei Behandlung mit Ammoniak hell karminroth wird. Diese Verbindung ist die nämliche wie die, welche man direct mit schwefligsaurem Silberoxyd, Isatin und Ammoniak, oder blos mit salpetersaurem Silberoxyd, Isatin und Ammoniak erhält.

L. hat 2 Verbindungen analysirt, von welchen die eine karminroth, die andere roth von der Farbe des Eisenoxyds war. Die erste war durch Eingiessen von isatoschwefligsaurem Kali in eine stark ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten; die braunrothe Flüssigkeit liess allmälig ein krystallinisches karminrothes Pulver fallen. Im zweiten Falle goss man eine schwach ammoniakalische Lösung von isatoschwefligsaurem Kali in salpetersaures Silberoxyd. Der Niederschlag war gelatinös und schmutzig roth. Diese beiden Niederschläge entwickelten mit Salzsäure keine schweflige S. und verwandelten sich in Chlorsilber und Isatin. Sie enthielten 40,7 und 40,8 p. c. Silber; waren also Isatinsilberoxyd (Rechnung 41,0).

Das Isatinsilberoxyd ist roth; die ammoniakalische Isatinauflösung, welche das salpetersaure Silberoxyd roth fällt, besitzt dieselbe Farbe.

Wenn man Kali auf Isatin giesst, so ist die Auflösung anfangs violettroth, es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die letztere eine Verbindung von Isatin mit Kali enthält. Der folgende Versuch lässt hierüber kaum einen Zweifel übrig. Wenn man festes Kali schnell mit Isatin zusammenreibt und sogleich absoluten Alkohol hinzufügt, so erhält man eine karminrothe Lösung, welche mit dem salpetersauren Silberoxyde einen gelatinösen rothen Niederschlag giebt; wenn man aber wartet, bis die kalihaltige Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat, so fällt sie das Silbersalz nicht mehr, ausser wenn es sehr concentrirt ist; aber in diesem Falle ist der Niederschlag gelb und besteht aus isatinsaurem Silberoxyd.

Das Chlorisatin giebt mit dem Kali erst eine rothe und dann eine gelbe Verbindung. Giesst man chlorisatinschwefligsaures Kali in eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen karminrothen Niederschlag, der 34—35 pCt. Silber ent-

hält (Rechnung 36,0). Reibt man Chlorisatin mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd zusammen, so erhält man ebenfalls einen rothvioletten Niederschlag.

Das Bibromisatin verhält sich ebenfalls wie Isatin; wenn man es mit Alkohol kocht und Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd zusetzt, so verliert es seine gelbe Farbe und wird violett.

Eine siedende Isatinlösung, zu welcher man etwas Ammoniak hinzusetzt, bildet mit dem Zinnchlorür einen weissen Niederschlag, der beim Sieden eine prachtvolle karminrothe Farbe annimmt. Die filtrirte siedende Flüssigkeit ist rosenroth, sie wird aber nach einigen Secunden gelb. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand ist rosenroth. (*Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 337—351.)

Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern und zum Trinken, nach Artus (Schluss).

3. ***Bereitung des Bades.*** Um ein kohlensäurereiches, eisenoxydulhaltiges Wasser zum Baden zu bereiten, kocht man, je nachdem man ein mehr oder minder kohlensäurereiches eisenoxydulhaltiges Wasser bereiten will, 3 Pfund gutes Malz mit 20 bis 25 Pfund Flusswasser in dem bereits erwähnten geräumigen Topfe oder kupfernen Kessel eine halbe Stunde lang ununterbrochen, unter öfterem Umrühren, und giesst die Masse durch ein Seihetuch. Hierauf wird der, mit verdünnter Salzsäure vorbereitete dünne Eisendraht in das beschriebene, hölzerne Gefäss (Brühfass) auf dem hölzernen Dreifusse so gehängt, dass der Draht möglichst viele Berührungspunkte mit der Flüssigkeit erhält; dann wird die durchgeseihete Malzflüssigkeit über den aufgehängten Eisendraht gegossen, und zwar muss die Flüssigkeit etwa 4—6 Zoll über den Eisendraht zu stehen kommen; reicht demnach die Flüssigkeit nicht hin, so muss das Uebrige noch durch einen Zusatz von warmem Wasser ergänzt werden. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Hülfe eines Thermometers untersucht: zeigt die Flüssigkeit an demselben mehr als 20° Wärme an, so muss noch so viel kaltes Wasser zugesetzt werden, bis sie diesen erwähnten Wärmegrad erreicht hat; dann werden zu dieser Flüssigkeit ungefähr vier gewöhnliche Esslöffel gute Bierhefen zugesetzt, das Ganze wohl umgerührt, das Gefäss bedeckt, an einen mässigwarmen Ort gestellt und 20 bis 22 Stunden lang ruhig stehen gelassen.

Durch die Berührung des Eisendrahtes mit der Malzflüssigkeit wird das Eisen oxydirt und durch den Zusatz des Fermentes wird der in dem Malzabsude in Auflösung befindliche Malzzucker zersetzt; es bildet sich eine weinartige Flüssigkeit und zugleich Kohlensäuregas, welches sich im Entwicklungsmomente mit dem Eisenoxydul verbindet und sich theils als kohlensaures Eisenoxydul, theils als freie Kohlensäure in der Flüssigkeit auflöst, während der überschüssige Antheil

Kohlensäuregas, welcher nicht von dem Eisenoxydul gebunden und ebenso von der Flüssigkeit nicht absorbirt wird, gasförmig entweicht. Diese freie Kohlensäure und kohlensaures Eisenoxydul-haltige Flüssigkeit wird hierauf von dem Eisendrahte (derselbe wird nun nicht etwa als unbrauchbar bei Seite gestellt, sondern kann nunmehr noch zu den folgenden Bädern benutzt werden) abgegossen, in die zum Baden bestimmte Wanne gegeben und mit der nöthigen Menge warmem Wasser vermischt.

Um die Bäder so eine Zeit lang fortzusetzen, wird wiederum die angegebene Menge Malz gekocht, auf den Eisendraht gegossen, mit Hefe vermischt, stehen gelassen, und auf dieselbe oben angezeigte Art so lange verfahren, als eben die Eisenbäder gebraucht werden sollen.

In einem Bade von 220 Maass war nach des Verf. Prüfung den ersten Tag in einem Maasse 1,1 Gran Eisen aufgelöst. Dieser Eisengehalt vermehrte sich täglich so, dass nach Verlauf von 8 Tagen schon in jedem Maasse Flüssigkeit 1,6—1,8 Eisen aufgelöst war.

Selbst zum innerlichen Gebrauche lässt sich ein sehr reiches, Kohlensäure und kohlensaures eisenoxydulhaltiges Wasser dadurch bereiten, dass man in einem gläsernen Ballon etwa 1 Ø. Zucker in 8 Ø. Wasser von 24° auflöst und zu dieser warmen Zuckerlösung etwa 4 bis 5 Esslöffel voll gute Bierhefe setzt. Setzt man der rückständigen gegohrenen Flüssigkeit kleine Rosinen, etwas Ingber und einige Citronenschalen zu und füllt, nach einigen Tagen, die zum Theil abgelagerte (hellgewordene) Flüssigkeit auf Flaschen, so erhält man zugleich ein äusserst wohlschmeckendes, angenehm belebendes Getränk. Um aber das hierbei auftretende Kohlensäuregas zu benutzen, wird, nachdem man die warme Zuckerlösung mit der angegebenen Menge Bierhefen vermischt hat, unmittelbar darauf die Oeffnung des Ballons luftdicht mit einem Korke verschlossen, in welchem man, ebenfalls luftdicht, eine zweischenklige Gasleitungsröhre befestigt, dann wird 1 Ø. auf die oben angegebene Weise vorbereiteter Eisendraht in ein geräumiges, etwas hohes Glas gegeben, mit reinem Wasser übergossen, so dass es ungefähr 6 Zoll hoch über den Draht zu stehen kommt. Hierauf wird das Gefäss, in welchem sich der Draht mit der nöthigen Menge Wasser befindet, in die Nähe des Ballons gebracht, so dass der lange Schenkel der Glasröhre beinahe bis auf den Boden des Gefässes reicht, in welchem sich der Eisendraht mit dem Wasser befindet. Lässt man nun ungefähr 24 Stunden lang das Kohlensäuregas auf den Eisendraht einwirken, so erhält man ebenfalls ein an freier Kohlensäure und kohlensaurem Eisenoxydul sehr reiches Wasser. *(Allg. pharm. Zeitschr. von Artus Heft I. p. 10—19.)*

Prüfung des Essigs auf spanischen Pfeffer, Seidelbast und Bertramswurzel, nach Artus.

Das bisherige Verfahren, den Essig auf organisch-schädliche und namentlich auf die oben erwähnten Substanzen zu prüfen, bestand

entweder im Neutralisiren mit kohlensaurem Kali oder Kalk und im Kosten, oder indem man den fraglichen Essig bis zur Extractdicke verdampft und den Rückstand kostet: enthielt er nun jene Verunreinigung, so verursacht derselbe, wenn er auf die Zunge oder zwischen die Lippen gebracht wird, ein Brennen. Diese Erscheinung verursachen jedoch nicht allein diese Körper, sondern auch noch viele andere.

Um daher einigermaassen mit Sicherheit diese oben erwähnten Substanzen aufzufinden und zu bestimmen, wurde, um das Verhalten derselben gegen Reagentien zu erforschen, eine Quantität spanischer Pfeffer mit reinem Essig mehrere Tage lang digerirt; dasselbe geschah auch mit der *Cortex Mezerei* und der *Rad. Pyrethri*, worauf die erhaltenen Tincturen filtrirt wurden.

Die von spanischen Pfeffer erhaltene Tinctur war braunroth, die von *Cortex Mezerei* hellweingelb und die von *Rad. Pyrethri* erhaltene Tinctur war dunkler weingelb gefärbt, und sie verhielten sich gegen Reagentien folgenderweise:

1. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte augenblicklich in der Tinctur von *Capsicum annuum* einen braunrothen, voluminösen, flockigen Niederschlag; gegen die von *Cortex Mezerei*, selbst nach langem Stehen, verhielt es sich indifferent, (natürlich bei völligem Abschlusse des Lichts, dem Lichte dagegen ausgesetzt, erfolgte eine dunkle Färbung der Flüssigkeit, und in der von *Rad. Pyrethri* erfolgte ein weisser, feinpulveriger Niederschlag.

2. Sublimatlösung (Quecksilberchlorid) erzeugte in der Tinctur von *Capsicum annuum* augenblicklich einen hellbraunen feinpulverigen Niederschlag, wogegen in den übrigen beiden keine Reaction bemerkbar wurde.

3. Schwefelsaures Eisenoxydul färbt die Tinctur von *Capsicum annuum* etwas dunkler, beim Zusatze von Ammoniak, und zwar bei noch vorwaltender Essigsäure, erschien die Flüssigkeit dunkelgrün; bei einem grösseren Zusatze von Ammoniak bildete sich ein dunkelgrüner Niederschlag, derselbe schied sich schnell ab, die oberhalb demselben befindliche Flüssigkeit erschien schön dunkelgrün, und auf der Oberfläche derselben bildete sich ein schillerndes Häutchen. In der von *Cortex Mezerei* verursachte es keine Veränderung; auf einen geringen Zusatz von Ammoniak erschien die Flüssigkeit apfelgrün, welche Färbung indess bei einem grösseren Zusatze wieder verschwand. Gegen die Tinctur von *Rad. Pyrethri* verhielt sich das Reagens wie gegen die Tinctur von *Caps. ann.*, unterschied sich jedoch von dieser dadurch, dass die Färbung der Flüssigkeit, so wie der durch einen grösseren Zusatz von Ammoniak erzeugte N., etwas heller erschien.

4. Schwefelsaures Eisenoxyd bewirkte in der Tinctur von *Caps. ann.* eine dunkelschmutziggrüne Färbung; auf Zusatz von Ammoniak erfolgte ein braunrother, gelatinöser Niederschlag. Hingegen sowohl in der Tinctur von *Cortex Mezerei*, als auch in der von *Rad. Pyrethri* erzeugte es keine Veränderung, auf Zusatz

mmoniak aber erfolgte, wie in der ersten, ein braunrother, gela-
:r Niederschlag.

5. Zinnsolution erzeugte in der Tinctur von *Caps. ann.* ich einen braunrothen Niederschlag; in der von *Cortex erei* einen schwachgelblichen und in der von *Rad. Py-ri* einen schmutzigweissen.

6. Schwefelcyankalium erzeugt in der *Tinct. Caps. ann.* schwach braunroth gefärbten Niederschlag; in der *Cortex Mezerei* entstand sogleich keine Veränderung, indess n nach wenigen Minuten bildeten sich in der Flüssigkeit schwach-ärbte Krystalle in feinen Nadeln; in der von *Rad. Py-hri* verhielt es sich wie gegen die *Tinct. Caps. ann.*

7. Essigsaures Bleioxyd (*Plumbum aceticum*) bewirkte ler *Tinct. Caps. ann.* einen reichlichen schwach braunrothen derschlag; in der von *Cort. Mezerei* erfolgte ein schwach gelb-er, feinpulvriger Niederschlag, während die darüber befindliche ssigkeit ganz hell erschien; in der von *Rad. Pyrethri* erzeugte einen schmutzig-weissen Niederschlag, während die darüber be-liche Flüssigkeit milchig erscheint und längere Zeit in diesem Zu-nde beharrt.

8. Salpetersäure erzeugte in der *Tinct. Caps. ann.* keine ränderung, wogegen die von *Cort. Mezerei* braunroth gefärbt rde. Gegen die *Tinct. Rad. Pyrethri* verhielt es sich, wie gen die erstere, indifferent.

9. Salzsäure färbte die *Tinct. Caps. ann.* hellgelb; ge-en die beiden anderen verhielt sie sich dagegen indifferent.

10. Schwefelsäure verhielt sich gegen alle drei Tincturen different.

11. Chlorwasser entfärbte die *Tinct. Caps. ann.* fast voll-ändig, auf Zusatz von Ammoniak wurde sie aber braunröthlich ge-ärbt; in der von *Cort. Mezer.* war keine wesentliche Veränderung emerkbar, aber auf Zusatz von Ammoniak erschien die Flüssigkeit ntensiv gelb; auch die von *Rad. Pyrethri* wurde nicht wesentlich erändert, aber durch Zusatz von Ammoniak erfolgte zuerst eine chwachgelbe Färbung, und nach einiger Zeit entstand ein schwach elblichweisser Niederschlag.

12. *Kali causticum* verhielt sich, wie die Schwefelsäure, gegen alle 3 Tincturen indifferent.

13. Ammoniak verhielt sich eben so.

14. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugte in der Tinctur von *Caps. ann.* einen hellbraunen käsigen Nieder-schlag, die über demselben befindliche Flüssigkeit erscheint nur noch schwach gefärbt, und wird die Flüssigkeit, nebst dem Niederschlage, geschüttelt, so setzt sich der Niederschlag grösstentheils an die Sei-ten des Glases fest an, ohne dass er sich mit der Flüssigkeit mischt; gegen die von *Cort. Mezerei* verhält sich dieses Reagens indiffe-rent, und in der Tinctur von *Rad. Pyrethri* entsteht ein blass-fleischfarbener Niederschlag, während die über demselben

befindliche Flüssigkeit milchig erscheint und lange in diesem Zustande beharrt; wird aber mit der Zeit doch hell und durchsichtig und erscheint beinahe ganz farblos.

Entsteht also bei der Prüfung irgend eines Essigs durch salpetersaures Silberoxyd ein braunrother Niederschlag, in einem andern Theile des fraglichen Essigs durch Sublimatlösung ein hellbrauner Niederschlag, wird ferner in einem andern Theile durch einen Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul der fragliche Essig dunkel gefärbt und auf Zusatz von etwas Ammoniak dunkelgrün; bei einem grösseren Zusatze ein dunkelgrüner Niederschlag bewirkt, während die über demselben befindliche Flüssigkeit schön dunkelgrün erscheint, und auf der Oberfläche ein schillerndes Häutchen bemerkbar ist; erfolgt endlich in einem andern Theile des zu untersuchenden Essigs durch salpetersaures Quecksilberoxydul ein hellbrauner käsiger Niederschlag, der sich beim Schütteln an die Wände des Glases fest ansetzt, so ist ein Zusatz von *Capsic. annuum* nachgewiesen.

Entstehen ferner in dem Essig durch Schwefelcyankalium feine nadelförmige Krystalle; wird ein anderer Theil des fraglichen Essigs durch einen Zusatz von concentrirter Salpetersäure braunroth gefärbt; auf Zusatz von Chlorwasser in einem andern Theile derselbe nicht verändert, aber auf Zusatz von Ammoniak *intensiv* gelb gefärbt, und wird ferner durch Zusatz von Zinnsolution der Essig schwachgelblich gefärbt, so ist die Gegenwart eines Zusatzes von *Cort. Mezerei* nachgewiesen.

Erfolgt endlich durch Zusatz von Zinnsolution bei der Untersuchung eines Essigs, ein schmutzigweisser Niederschlag; wird durch Chlorwasser der Essig nicht wesentlich verändert, entsteht auf Zusatz von Ammoniak aber eine schwache gelbe Färbung, und nach einiger Zeit ein schwachgelblichweisser Niederschlag, und durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul ein fleischfarbener feinpulveriger Niederschlag, während die über demselben befindliche Flüssigkeit milchig erscheint, nach langem Stehen aber ganz wasserhell wird, so enthält der fragliche Essig einen Zusatz von *Rad. Pyrethri. (Allg. pharm. Zeitschr. von Artus. Heft I. p. 19–28.)*

Ueber die Analyse der Ochsengalle, von Berzelius.

Wir haben zwar bereits im Centralbl. 1840 p. 203 ff. die Hauptresultate von Berzelius neuer Untersuchung der Galle, wie er sie in seinem Lehrbuche aufgenommen hatte, mitgetheilt, aber bereits dort erwähnt, dass B. diese Mittheilungen selbst nur als vorläufige betrachte. Seitdem hat nun B. seine Resultate vollständiger mitgetheilt und es werden durch diese Abhandlung viele der früheren Angaben so wesentlich verändert, dass wir auch die neue Abhandlung nur mit sehr wenig Abkürzungen aufzunehmen genöthigt sind.

1. Analyse frischer Galle. Die Galle wurde nach dem Herausfliessen aus der frischen Gallenblase durch Leinwand filtrirt, um den aufgequollenen Schleim daraus abzuscheiden. Dieser Schleim bleibt auf dem Seihetuche zurück, aber ein anderer Theil, welcher sich in der Galle in wirklicher Auflösung befindet, geht mit durch, ohne aber der Galle die Eigenschaft zu ertheilen, in Fäden zu fliessen. Er wird durch Alkohol und Säuren, aber nicht durch Kochen coagulirt. Der Alkohol hat deswegen einen grossen Vorzug, weil man ihn durch Verdunstung wieder entfernen kann, und weil er nicht, wie Säuren, zur Metamorphose der Galle beiträgt. Von den gewöhnlichen Säuren kann man jede beliebige wählen, aber Essigsäure ist aus denselben Gründen vorzuziehen.

B. hat zu den meisten Versuchen den Alkohol vorgezogen. Die Galle wird mit ihrem gleichen Volum Alkohol von 0,833 spec. Gew. vermischt, wobei der Schleim coagulirt; mit einer geklärten und filtrirten Probe versucht man, ob noch mehr Alkohol zuzumischen nöthig ist, und wenn die Galle ausgefällt ist, wird sie filtrirt und der Schleim mit Alkohol von 0,90 spec. Gew. gewaschen. Der Schleim ist allerdings nicht mehr löslich in Wasser, aber er wird darin gelatinös und lässt sich damit nicht auswaschen. Bei einem Versuche wurde der gewaschene und bei + 100° getrocknete Schleim gewogen; er betrug 0,231 von 1 pCt. des Gewichts der Galle, und liess 0,026 von 1 pCt. des Gewichts der Galle Knochenerde zurück, die sich ohne die geringste Entwickelung von Kohlensäure in Salzsäure löste.

Die mit Alkohol ausgefällte filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und dann weiter auf die Weise eingetrocknet, dass man die Schale in ein Oelbad von + 130° einsetzt, worin sich die Masse aufbläht zu einer blasigen gelben Masse, die alle ihr Wasser verloren hat und sich dann sehr leicht zu Pulver reiben lässt, was am besten in derselben Schale nach dem völligen Erkalten geschieht. Das Pulver wird so schnell wie möglich in eine trockne Flasche geschüttet und darin mit Aether übergossen, der absolut frei von Wasser und Alkohol sein muss, weil sonst das Pulver darin zu einem Extract zerfliesst. Der Aether wird abgegossen und die rückständige Aetherlösung mit reinem Aether abgespült, was man ein Paar Mal wiederholt. Der Aether zieht Cholesterin aus und lässt dieses nach der Abdestillirung krystallinisch zurück, verunreinigt durch sehr wenig oder kein fettes Oel aus der Galle. Es betrug nach einem Versuche 0,016 von 1 pCt. des angewandten Gallepulvers.

Eine Portion derselben Galle wurde ohne vorherige Abscheidung des Schleims in einem Platintiegel verdunstet und zuletzt in einem Oelbade bei + 130° eingetrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, worauf 7,162 pCt. fester Stoffe vom Gewicht der Galle zurückblieben. Das Cholesterin betrug also bei diesem Versuche nicht mehr als $^1/_{10000}$ vom Gewicht der angewandten Galle.

Will man das Cholesterin nicht besonders abscheiden, so ist dieser beschwerliche Umweg nicht erforderlich. Man trocknet die Galle im Wasserbade so ein, dass sie in der Kälte völlig hart ist, löst sie

darauf in wasserfreiem Alkohol auf, filtrirt das Ungelöste ab, und wäscht dieses mit wasserfreiem Alkohol unter einer gut schliessenden Glasglocke, so dass der Alkohol keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann, und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis der Alkohol farblos durchgeht und nichts mehr auflöst.

Das auf dem Filtrum Zurückgebliebene wird mit warmem oder kochendem Alkohol von 0,833 so lange gewaschen, als dieser noch gelb durchgeht und die erkaltete gelbe Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch keine blassgelbe Trübung mehr entsteht. Dieser Niederschlag ist Bilifulvin, welches auf einem Filtrum gesammelt und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen wird.

Zuweilen ist es der Fall, dass der zum Waschen des Ungelösten auf dem Filtrum angewandte wasserfreie Alkohol anfängt gelb durchzugehen und Bilifulvin abscheidet, wenn er in die durchgegangene Alkohollösung tropft; dieses Bilifulvin muss dann aufs Neue abfiltrirt und auf dem Filtrum mit ein wenig wasserfreiem Alkohol gewaschen werden.

Die mit wasserfreiem Alkohol ausgefällte Flüssigkeit ist noch gelb, und diese Farbe rührt von einem gelben Stoffe her, der dem in Alkohol löslichen extractähnlichen Stoffe der Flüssigkeiten des Fleisches analog ist. Nach Abdestillirung des Alkohols bleibt dieser zurück. Er giebt mit Bleizucker einen blassgelben (etwas bilifulvinhaltigen) Niederschlag, mit Bleiessig einen wenig gefärbten Niederschlag, und das, was Bleissig gefällt hat, lässt nach der Abscheidung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Abdunstung Thierstoffe zurück, die sämmtlich mit den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches eine sehr grosse Analogie haben. Sie betrugen in einem Versuche nicht mehr als 0,121 von 1 pCt. des Gewichts der frischen Galle. Das in Alkohol von 0,833 Ungelöste wog bei einem Versuche 0,4334 von 1 pCt. des Gewichts der Galle. Es enthielt Stoffe, die denen, welche wir Wasserextract des Fleisches nennen, ebenfalls analog sind.

Das in wasserfreiem Alkohol Aufgelöste von den Bestandtheilen der Galle hat, so lange die Lösung concentrirt ist, eine grüngelbe Farbe, es wird aber durch den Alkohol, welcher beim Waschen des Unaufgelösten hinzukommt, gelbroth. Die Lösung wird nun mit Barytwasser, zu einem Tropfen nach dem anderen, vermischt und damit durchgeschüttelt. Dadurch entsteht ein Niederschlag, der im ersten Augenblicke schmutzig graugelb aussieht, aber bald grün wird. Das Barytwasser fällt hierbei Bilifulvin, Biliverdin und Talgsäure. Das Biliverdin verbindet sich vorzugsweise mit der Baryterde, daher die Farbenveränderung, welche sich zeigt. Sammelt man den grünen Niederschlag besonders auf, so ist dieser ein Gemisch von talgsaurem Baryt und Biliverdinbaryt. Setzt man das Hinzufügen von Baryt fort, so wird der Niederschlag bald blassgelb, ohne die Farbe zu verändern, und zuletzt, ehe das Barytwasser aufgehört hat, Fällung zu bewirken, wird diese durch die basischen

Barytsalze der fetten Säuren grauweiss. Die mit Barytwasser ausgefällte Flüssigkeit ist nach dem Klären fast farblos und nur ein wenig ins Gelbe ziehend, herrührend von dem Theile des Fleischextracts, der in wasserfreiem Alkohol löslich ist, und welcher sich nicht abscheiden lässt.

Der Barytniederschlag wird mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und dann mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches die färbenden Stoffe auszieht, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt mit ein wenig eingemischtem Biliverdinbaryt und talgsaurem Baryt.

(Fortsetzung folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure. Nach Herzog entzieht metallisches Quecksilber beim Schütteln mit Chlorwasser diesem das Chlor so vollständig, wobei sich nur Calomel ohne alle Spur von Sublimat bildet, dass man schon aus der sauren Reaction der Flüssigkeit die Anwesenheit von Salzsäure erkennt. — Wackenroder bestätigt diess. Für den Fall jedoch, wo Chlor und chlorige Säure in einer Flüssigkeit vorkommen, ist die Anwendung des Calomels dem metallischen Quecksilber vorzuziehen. Calomel nämlich nimmt beim Schütteln mit chloriger Säure selbst nach Zusatz von Chlornatrium, dieser die bleichende Eigenschaft nicht, während metallisches Quecksilber unter Fällung eines Oxychlorürs auch der chlorigen Säure alles Chlor entzieht. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 129—130.)

Tutia. Als Beweis für den groben Betrug, der mit der sogenannten *tutia* getrieben wird, erzählt Kreyssig, dass er als ächte Tutia ein von ihm keine Spur enthaltendes Gemenge von kohlens. Kalk mit Spuren von Eisenoxyd und kleinen Mengen schwefels. Magnesia und Chlorcalcium erhalten habe. Artus bestätigt ebenfalls, dass die Tutia meist nur ein eisenoxydhaltiger kohlens. Kalk sei. (*Allg. pharm. Zeitschr. von Artus Heft* I. *p.* 8—9.)

Opodeldoc durchsichtig zu erhalten. Bekanntlich trübt sich Opodeldoc leicht und scheidet dabei schmutzigweise krystallinische Körner von öl- und stearins. Kalk ab. Man verhütet diess nach Artus, wenn die Seife vor der Behandlung mit Weingeist gut austrocknet, wenn man Alkohol von 85 p. c. anwendet und wenn die gelatinirte Masse sogleich in Flacons gebracht, gut verkorkt und an einem nicht zu trocknen und warmen Orte aufbewahrt wird. (*Allgem. pharm. Zeitschr. von Artus Heft I. p.* 9—10.)

Verbindung von Kieselerde und Kohle. Nach Prater erhält man durch 2—3stündiges heftiges Glühen eines Gemenges von 5—6 Vol. Sand (kalihaltiger) Kieselerde mit 1 Vol. Kohle unter einer Decke von Kreide eine geschmolzne Verbindung von Kieselerde und Kohle, welche ein ganz homogenes schwarzes Glas bildet; Flusssäure und starke Kalilauge lösen die Kieselerde aus und die Kohle fällt als Pulver nieder. Prater fragt, dass die Kohle in dieser Masse wirklich geschmolzen sei? (*Phil. Mag. 1842. Jan. durch J. f. pr. Chem. XXVII. p.* 318.)

Collyrium Lugsor nennt QUADRI ein von ihm gegen die Egyptische Augenentzündung angewendetes Augenwasser, welches aus einer Lösung von 4 Gr. Zinkvitriol und 4 Gr. Alaun in 128 Gr. dest. W. besteht. (*l'Exp.* 1843. *No.* 296.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Bei **August Hirschwald** in Berlin ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Beiträge zur

physiologischen und pathologischen Chemie und Mikroskopie in ihrer Anwendung auf die praktische Medicin

unter Mitwirkung der Mitglieder des Vereins für physiologische und pathologische Chemie und anderer Gelehrten herausgegeben

von

Dr. Franz Simon.

Privat-Docent etc.

Band I. Lieferung I.

(Mit einer Steindrucktafel.)

Preis des Bandes von 40 Bogen und Abbildungen 4 Rthr.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn CHR. SEIHM, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. FENTLER. Hamburg bei Herrn H. W. DIECKMANN. Leipzig in TAUBER's physikalischem Institut.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. Mai 1843. № 18.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Analyse der Ochsengalle, von Berzelius (Fortsezung). — Untersuchung der Chinovasäure, von Schnedermann. — Ueber das Campherbromür, von Laurent. — Ueber zwei Doppelsalze der Chromsäure mit Schwefels. und Salpeters., von H. Reinsch. — Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von Berzelius.

KL. MITTH. Bereitung des Goldschwefels. — Analyse der Salz- u. Schwefelquelle zu Grumbach im Regierungsbezirke Trier, von Lohr. — Analysen der Sulzerrainquelle in Cannstatt und des Sprudels auf der Insel bei Berg im Würtembergischen, von Fehling.

Ueber die Analyse der Ochsengalle, von Berzelius (Fortsetzung).

Die Lösung in Ammoniak wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, die Masse in Wasser aufgelöst; das Aufgelöste ist Biliverdin und das Unaufgelöste ist ein Gemisch von Biliverdin und Talgsäure. Der mit Salzsäure zersetzte kohlensaure Baryt lässt das Biliverdin verunreinigte Talgsäure zurück. Wird der Barytniederschlag mit kohlensaurem Natron gekocht und die Flüssigkeit siedendheiss filtrirt, so erhält man beim Erkalten eine Gelée, die aus talgsaurem Natron besteht, und welche mit Wasser angerührt werden kann, worauf die Lösung der anderen Stoffe durchgeht, wie nicht frei von talgsaurem Natron.

Die mit Baryt ausgefällte Alkohollösung vermischt man mit der Schwefelsäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist. Die Säure wird unter Umschütteln tropfenweise zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag dadurch erfolgt. Dieser Niederschlag ist anfangs schwefelsaurer Baryt, hernach ist er schwefelsaures Kali und Natron, mit einer geringen Spur von schwefelsaurem Ammoniak. Nach dem Klären der Flüssigkeit wird eine Probe davon abgenommen und diese mit Schwefelsäure geprüft, ob sie ausgefällt ist. Erfolgt keine Fällung, so lässt man sie ver-

schlossen einige Stunden stehen und giesst sie darauf in die übrige Flüssigkeit; zeigt sich dann, wenn die Lösung wohl abgetropft ist, kein schwefelsaures Salz auf der Innenseite der Flasche abgesetzt, so ist die Lösung frei von Basen. Diese Basen sind, abgesehen von der zugesetzten Baryterde, das Alkali, mit dem der bittere Bestandtheil der Galle verbunden war, und die Basen der Salze.

Die schwefelsauren Salze werden unter einer Glasglocke mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, worauf sie ganz farblos sind. Nach dem Waschen mit Alkohol werden die Salze mit alkalischer Basis in Wasser aufgelöst, von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, verdunstet und auf die gewöhnliche Weise geschieden. Das Salz wurde beim Glühen bei der ersten Einwirkung der Hitze ein wenig graulich und roch ein wenig nach angebrannten Thierstoffen. Das durchgeglühte Salz wog bei einem Versuche 0,91 von 1 pCt. der Galle, und liess beim Wiederauflösen in Wasser eine Spur von Eisenoxyd ungelöst zurück.

Die mit Schwefelsäure ausgefällte und filtrirte Alkoholflüssigkeit wird mit ein wenig Wasser vermischt, in eine Retorte gegossen, in die man vorher reines, frisch gefälltes, gewaschenes und noch feuchtes kohlensaures Bleioxyd geschüttet hat, 24 Stunden lang damit von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, und dann der Alkohol grösstentheils davon abdestillirt. Die Flüssigkeit wird von dem Gemisch von kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit, und der Alkohol im Wasserbade vollkommen davon weggedunstet. Darauf wird die Lösung in einer geräumigen Flasche mit Wasser verdünnt, bis sie anfängt milchig zu werden, und nun noch so lange mit Wasser vermischt, als sich die Trübung dadurch sichtbar vermehrt. Dann lässt man die Flüssigkeit 24 Stunden lang oder länger in Ruhe. Dabei sammeln sich auf ihrer Oberfläche ölähnliche Tropfen von etwas bräunlicher Farbe, die durch Filtrirung durch ein feuchtes Filtrum abgeschieden werden, worauf man sie von dem Papier mit Alkohol auflöst. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann an einem etwa + 80° warmen Orte 24 Stunden lang in Ruhe gelassen, wobei sich noch mehr Fett absetzt; aber dieses ist eine weiche, klebrige, nicht flüssige Masse, und die Flüssigkeit wird noch nicht klar, selbst nicht durch Filtrirung. Beim Erhitzen bis zum Kochen wird sie viel trüber, aber sie klärt sich beim Erkalten wieder bis zu demselben Grade, wie vorher.

Die Lösung der Oeltropfen in Alkohol wird mit ein wenig kohlensaurem Kali in einer nicht zu concentrirten Auflösung vermischt und zur Entfernung des Alkohols verdunstet, wobei sich eine geringere Quantität, als dem angewandten Oele entspricht, von einem braungefärbten Elain abscheidet. Beim Vermischen der Lösung in Alkali fallen Oelsäure, Margarinsäure und Talgsäure nieder, die auf gewöhnlichen Wegen getrennt werden. Aether scheidet aus ihnen eine Spur von Cholinsäure, die ungelöst bleibt. Die Elaintropfen sind leichtlöslich auch in wasserhaltigem Alkohol, sie verhalten sich überhaupt, wie das Elain aus Ochsentalg, und lassen sich verseifen unter

Bildung von Glycerin, Oelsäure und Margarinsäure, enthalten aber keine Cholinsäure.

Das während der Erwärmung abgesetzte Fett ist ein Gemisch von Oelsäure, Margarinsäure, Talgsäure und Cholinsäure. Die letzte bleibt ungelöst, wenn die Masse mehrere Male nach einander mit Aether behandelt wird, welcher die fetten Säuren auflöst und zuletzt die Cholinsäure in Gestalt eines halbflüssigen Magmas zurücklässt, welches in kohlensaurem Alkali aufgelöst und daraus wieder durch Salzsäure ausgefällt wird. Die Aetherlösung ist durch Oelsäure ihr gefärbt.

Die auf diese Weise so viel wie möglich von Fett befreite Lösung in Wasser wird nun, am besten in einer offenen Schale im Wasserbade, mit geschlämmtem reinen Bleioxyd, welches nach dem Schlämmen in einem Theile des Wassers liegen gelassen wird, digerirt und mit wohl durchgerührt. Man setzt das Bleioxyd in kleinen Portionen zu, und setzt erst dann, wenn sich die vorhergehende Portion in eine pflasterähnliche Masse verwandelt hat, eine neue hinzu, und fährt damit so lange fort, als neu hinzugefügtes Bleioxyd die Bildung dieser Masse noch veranlasst. Gegen das Ende thut man besser, das Fluidum in ein anderes Gefäss abzugiessen und die Sättigung desselben mit Bleioxyd darin zu beendigen, weil die halbflüssige Masse das Bleioxyd auf sich befestigt, und man nicht so leicht bemerken kann, wann es nicht mehr zusammenbackt. Sobald sich das Bleioxyd nach einer ½ Stunde lang fortgesetzten Digestion in der Flüssigkeit leicht aufschlämmen lässt, ist alles mit Bleioxyd Verbindbare ausgefällt, worauf man die Flüssigkeit erkalten lässt und filtrirt. Bei dieser Operation verbinden sich Bilifellinsäure u. Bilicholinsäure mit Bleioxyd zu der pflasterähnlichen Masse, während das freie Bilin in der Lösung bleibt, neben den in wasserfreiem Alkohol löslichen, dem des Fleischextracts ähnlichen Stoffen.

Die Bleiverbindung wird mehrere Male nach einander in kochendem Wasser geknetet, indem man dieses in kleinen Portionen allmälig zusetzt, um die anhängende Bilinlösung daraus auszuziehen. Die Lösung wird filtrirt und im Wasserbade zur völligen Trockne verdampft, so dass der Rückstand zerspringt, und dieser nun in wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Dabei bleibt gewöhnlich eine geringe Quantität einem bleihaltigen, weissen Stoffe ungelöst zurück, den man durch Filtrirung abscheidet, und von dem sich noch etwas mehr aus der filtrirten Lösung abscheidet, wenn man sie ein Paar Tage stehen lässt. Dann lässt die klare Lösung beim Verdunsten bis zur Trockne Bilin zurück, etwas gelblich gefärbt von dem vorhin erwähnten Alkoholextract. Die Probe, dass das Bilin rein ist, besteht darin, dass seine Lösung in Alkohol nicht durch ein wenig Schwefelsäure getrübt wird, welche daraus sowohl Blei, als auch andere Basen fällt. Geschieht diese Prüfung vor dem Absetzen des weissen Pulvers, so erhält man gewöhnlich einen geringen Bleiniederschlag, sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Schwefelwasserstoff.

Die Bleioxydverbindung, welche in der Kälte spröde ist, wird zu

Pulver gerieben, mit Alkohol von 0,833 in gelinder Digestion behandelt, die Lösung abgegossen, die Digestion mit neu aufgegossenem Alkohol wiederholt und damit fortgefahren, so lange der Alkohol noch etwas auszieht. Dabei bleibt ein pulverförmiges Bleioxyd zurück, welches darauf mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder Kali ausgekocht wird.

A. Die Lösung in Alkohol wird im Wasserbade bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, jedoch nicht so weit, dass etwas von dem Aufgelösten sich auszuscheiden anfängt. Dann wird das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, das Schwefelblei mit Alkohol, der ein wenig Schwefelwasserstoff enthält, gewaschen, die durchgegangene Lösung im Wasserbade abdestillirt* und zuletzt vollkommen eingetrocknet.

Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wobei Taurin ungelöst zurückbleibt. Die Masse muss dazu sehr wohl ausgetrocknet und der Alkohol völlig wasserfrei sein, indem durch die Gegenwart der übrigen Stoffe das Taurin sich hier in einem Alkohol auflöst, in dem sich reines Taurin nicht auflöst. Dieser Körper ist in ganz frischer Galle nicht enthalten, aber bei der hier angeführten Methode beginnt das Bilin metamorphosirt zu werden.

Der Alkohol wird abdestillirt, die Flüssigkeit zur Syrupsdicke concentrirt, in einen Glaskolben gebracht und darin mit *Aether übergossen*, der keinen Alkohol enthalten darf; aber ein Wassergehalt darin schadet nicht. Etwas Schwefelsäure befördert die Wirkung, aber auch zugleich die Metamorphose des Bilins. Der Kolben wird auf gewöhnliche Weise mit einem Liebig'schen Kühlapparat** in Verbindung gesetzt, der Aether gekocht, bis davon die Hälfte übergegangen ist, das Gemisch erkalten gelassen und die Aetherlösung abgegossen. Der Rückstand wird mit Aether auf dieselbe Weise noch ein oder ein Paar Mal, oder so lange behandelt, als man bemerkt, dass der Aether noch etwas auflöst.

Die Erklärung dieser Operation ist folgende: Die mit Aether behandelte Flüssigkeit ist Bilifellinsäure, vermischt mit Bilicholinsäure. Der Aether zieht eine Portion von diesen Säuren aus, und lässt eine Wasserlösung derselben Säuren, verbunden mit einer grösseren Quantität von Bilin (vermuthlich mit der doppelten Quantität), zurück, aus welcher der Aether nichts mehr auszuziehen vermag.

---

* Der übergegangene Alkohol enthält Schwefelwasserstoff und Schwefeläthyl, von denen man ihn leicht durch Schütteln mit geschlämmtem Bleioxyd befreien kann.

** Ein Glasrohr in geneigter Stellung, umgeben mit einem weiteren Glasrohr, durch welches kaltes Wasser in einem langsamen Strome von unten aus, wo das Destillat durch das engere Rohr ausfliesst, geführt werden kann. Das warme Wasser fliesst nach oben hin, wo die Dämpfe in dem engeren Rohre sich zu condensiren anfangen, aus.

Man hat nun die Aetherlösungen und eine darunter zurückgebliebene concentrirte syrupartige, wässrige Flüssigkeit zu behandeln.

a. Die Aetherlösung wird im Wasserbade zur Trockne destillirt, wobei ein schwach gelblicher klarer Rückstand bleibt, der nach der Abdunstung des Aethers davon weder Geschmack noch Geruch hat, und unlöslich ist in kaltem Wasser. Man behandelt ihn in demselben Gefäss mit verdünntem Barytwasser, dessen Barytgehalt grösser sein muss, als zur Sättigung der Säuren erforderlich ist. Das Gemisch wird bis zum Kochen erhitzt, eine Weile gekocht und erkalten gelassen. Die Säuren verbinden sich mit Baryterde, schmelzen und schwimmen während des Kochens auf der Flüssigkeit, sie sinken aber beim Erkalten zu Boden. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten abgegossen und bis auf ein geringeres Volum abgedunstet. Das, was sich während der Verdunstung daraus in Gestalt einer halbflüssigen in der Kälte spröden Masse absetzt, ist fellinsaurer Baryt, vermischt mit niedergefallener kohlensaurer Baryterde. Das in der Auflösung Zurückgebliebene wird mit kohlensaurem Alkali ausgefällt (der Niederschlag dieser Säuren aus der Barytlösung durch stärkere Säuren enthält immer Baryt), filtrirt und die Säuren ausgefällt. Sie können ein Gemisch von Cholsäure, Fellansäure und eine kleine Quantität der mit Bilin gepaarten Säuren sein. In ganz frischer Galle sind sie fast nur eine in dem Aether aufgelöste kleine Quantität Bifelfellinsäure und Bilicholinsäure, die durch Aether, in geringerer Quantität angewandt, zersetzt werden in Fellinsäure, welche sich auflöst, und in Fellinsäure im Maximum des Bilingehalts, welche ungelöst bleibt.

Das, was Barytwasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit Aether behandelt, der einen Theil davon auflöst und einen anderen Theil ungelöst zurücklässt. Die Aetherlösung wird bis zur Trockne abdestillirt. Dabei bleibt ein gelblicher Rückstand, den man in Alkohol von 0,84 auflöst, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vermischt und damit digerirt, bis der Alkohol abgedunstet ist. Dann bedeckt die Natronlösung einen in der Wärme halbflüssigen, in der Kälte harten und spröden, gelblichen, harzähnlichen Körper, der noch ein Mal einer ähnlichen Behandlung unterworfen wird. Die Natronlösungen wurden zusammen gegossen, der harzähnliche Körper mit reinem Wasser ausgekocht und dieses den Natronlösungen zugefügt. Säuren scheiden daraus fette Säuren und Cholinsäure, die auf die vorhin angeführte Weise durch Aether geschieden werden.

Wird dieser Körper in mit aufgelöstem Kalihydrat versetztem Alkohol aufgelöst und der Alkohol durch Kochen abgedunstet, so bleibt er in der Wasserlösung mit Kali verbunden zurück, so dass er mit Salzsäure ausgefällt werden kann; dann zeigt er sich als ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, die also in einem indifferenten Zustande darin enthalten gewesen sind. Wird die Kaliflüssigkeit bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, so scheidet sich das Kalisalz aus, und die Kaliflüssigkeit kann dann davon abgegossen werden. Aber dadurch erhält man leicht eine gefärbte Säure, weil diese Säuren

bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali in der Wärme so leicht gelb oder zuletzt braun werden. Im Gegensatze zu dem Worte Dyslysin kann man diesen Körper Eulysin nennen, wegen der Leichtigkeit, mit welcher er sich in Alkohol auflöst.

Die auf diese Weise erhaltenen Säuren werden mit Barytwasser behandelt, das ungelöste Barytsatz mit Alkohol digerirt, der von dem Alkohol nicht aufgelöste cholinsaure Baryt im Kochen durch kohlensaures Natron zersetzt, und aus dieser Natronlösung die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Auf diese Weise wurde, aus dem Producte von Eulysin mit Barytwasser, vorzüglich von alter Galle, eine nicht unbedeutende Menge von fellansaurem Baryt und fellinsaurem Baryt ausgezogen, welche Säuren also an demselben Indifferentzustande Theil genommen haben, wie die schwächere Cholinsäure.

Ob die Säuren in diesem Zustande in der Galle enthalten sind, oder ob sie erst bei der Behandlungsmethode darin übergehen, lässt sich nicht entscheiden. Sie behalten diesen indifferenten Zustand sehr hartnäckig.

β. Das, was Aether von den Barytverbindungen ungelöst zurückgelassen hat, wird in Alkohol von 0,85 bis 0,86 spec. Gew. aufgelöst. Was nun der Alkohol auflöst, ist fellinsaurer Baryt. Die Lösung wird durch eine Lösung von kohlensaurem Natron gefällt, der Alkohol verdunstet, die Wasserlösung filtrirt und durch Salzsäure gefällt, wobei man gewöhnlich eine reine und schneeweisse Fellinsäure erhält.

γ. Der Rückstand, der bei der Behandlung mit Alkohol zurückgeblieben ist, wird durch warme Salzsäure zersetzt, wobei gewöhnlich ein zusammengegangener Klumpen von Talgsäure und Cholinsäure zurückbleibt, die durch Aether getrennt werden, worin die erstere leicht löslich ist. Man wendet den Aether einige Male nach einander in kleinen Quantitäten an, von denen man die erste Portion ein Paar Stunden auf die Säuren einwirken lässt, bevor man sie abgiesst, die folgenden bedürfen nicht so langer Zeit. Die ungelöste Cholinsäure wird in kohlensaurem Natron mit Zurücklassung von ein wenig kohlensaurem Baryt aufgelöst und darauf mit Salzsäure wieder ausgefällt. Mit schwachem Spiritus glückt es weniger sicher, die Talgsäure von der Cholinsäure zu scheiden.

B. Das in Aether ungelöste, mit Bilin übersättigte Liquidum wird mit ein wenig W. verdünnt und mit geschlämmtem Bleioxyd behandelt, nach den vorhin gegebenen Vorschriften, wobei man aufs Neue eine pflasterähnliche Bleiverbindung und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst erhält, die dieses Mal nicht so gefärbt ist, wiewohl es immer schwierig ist, dasselbe aus frischer und ungebleichter Galle völlig farblos darzustellen. Hat man Schwefelsäure angewandt, um die Wirkung des Aethers tiefer eingreifend zu machen, so ist die Flüssigkeit sauer. Dann wendet man zuerst kohlensaures Bleioxyd an, um die Säure vollständig zu sättigen, filtrirt darauf das schwefels. Bleioxyd ab, und behandelt nun die Flüssigkeit in der Wärme mit Bleioxyd. Die Schwefelsäure verbindet sich schwieriger mit dem reinen Bleioxyd,

als mit den kohlensauren, viel lockeren, welches sie schnell wegnimmt. Die pflasterähnliche Verbindung wird nach denselben Vorschriften behandelt, wie vorher; sie giebt dabei dieselben Producte, und man kann auf diese Weise fortfahren und die Masse in mit Bilin übersättigte und in bilinfreie Säuren zu zerlegen, bis so wenig nur noch übrig ist, dass sich die Fortsetzung nicht mehr belohnt.

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchung der Chinovasäure, von Schnedermann.

Unter Chinovasäure ist hier das bekannte, offenbar mit Pelletier und Caventou's Chinovasäure (trotz des von diesen nicht angegebenen bittern Geschmacks) identische, vom Smilacin aber bestimmt verschiedene Chinovabitter zu verstehen.

Die zur Untersuchung benutzte Chinovasäure wurde aus der Rinde er *China nova* durch Kochen mit Kalkmilch ausgezogen und aus dem ltrirten Auszuge durch Salzsäure gefällt. Zur weitern Reinigung urde sie wiederholt in Ammoniak gelöst, nach jedesmaliger Behandng der Lösung mit thierischer Kohle durch Salzsäure ausgefällt, nn in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von asser niedergeschlagen und letzteres einige Male wiederholt, bis sie llkommen weiss erschien.

Die so dargestellte Säure bildet nach dem Trocknen gummiähnhe Stücke und nach dem Zerreiben ein blendend weisses Pulver von ensiv bitterem Geschmacke. Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, Alkohol und Aether dagegen löst sie sich bei gelindem Erwärmen ht auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser in voluminöweißen Flocken gefällt. Die Angabe von Buchner, dass sie aus ohol und aus Salzsäure krystallisirbar sei, fand sich nicht bestä-. Nach dem Verdunsten ihrer Alkohol- oder Aetherlösung in geer Wärme oder im Vacuum blieb sie immer als eine weisse gengene Masse zurück, worin selbst mittels des Mikroskops keine r von Krystallisation sich entdecken liess. Eben so wenig gelang sie aus Salzsäure krystallisirt zu erhalten, indem sie sich vielr darin nicht merklich mehr wie in reinem Wasser auflöste.

Im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, die Chinovasäure bei nachfolgendem Erwärmen immer noch einen gen Gewichtsverlust, der indessen blos von hygroskopischer Feuchit herzurühren scheint, die die S. sehr fest zurückhält. Wurde ei 100° getrocknet, so verlor sie nachher bei erhöhter Temperaicht mehr an Gewicht. Es ist daher anzunehmen, dass sie kein isch gebundenes, durch Wärme auszutreibendes Wasser enthält.

Die mit Kupferoxyd gemachte Analyse der in der Wärme geneten Chinovasäure gab nachstehende Resultate:

C	67,62	67,62	67,60	67,89	38	67,71
H	9,12	8,95	8,94	8,89	60	8,79
O	23,26	23,43	23,46	23,22	10	23,50

Diese Analysen stimmen mit denen von Petersen nahe überein.

Die so eben angeführten Analysen, die, mit einer Säure von zwei verschiedenen Bereitungen angestellt, eine constante Zusammensetzung ergaben, scheinen mit Sicherheit auszuweisen, dass sie in der That eine einfache ungemengte Substanz ist. Was ihre vermeintliche Identität mit dem Smilacin betrifft, so bestätigt die Untersuchung, dass sie durchaus ungegründet ist.

Um das Atomgewicht der Chinovasäure zu ermitteln, suchte Schnedermann Salze derselben von constanter Zusammensetzung darzustellen. Er fand, dass sie zu den sehr schwachen Säuren gehört, dass sie zwar leicht Verbindungen mit Basen eingeht, dass dieselben aber sehr leicht zersetzbar und schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden lösen die Säure mit Leichtigkeit auf, und die meisten Metallsalze bringen in diesen Lösungen Niederschläge von chinovasauren Salzen hervor. Die Analysen einiger so dargestellten Salze gaben indessen durchaus keine übereinstimmenden Resultate. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde daher zuletzt das Kupfersalz gewählt, welches beim Vermischen der Alkohollösung der Chinovasäure mit einer weingeistigen Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag sich ausscheidet. Zur Elementar-Analyse wurde dasselbe mit *Weingeist* ausgewaschen und bei 100° getrocknet, worauf es bei erhöhter Temperatur keinen Gewichtsverlust mehr erlitt.

C	61,83	61,95	38	62,12
H	8,03	7,97	58	7,80
O	19,37	19,31	9	19,40
CuO			1	10,68
				100,00

Es wurde ferner noch die Bleiverbindung untersucht, die beim Vermischen der Alkohollösung der Chinovasäure mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung sich abscheidet. Es entsteht in diesem Falle im Anfange ein weisser Niederschlag in geringer Menge, der chinovasaures Bleioxyd zu sein scheint, nach kurzer Zeit aber bildet sich ein anderer Niederschlag von sehr aufgequollener gallertähnlicher Beschaffenheit, dessen Menge weit grösser ist und durch dessen Ausscheidung die Flüssigkeit, wenn sie nicht zu verdünnt ist, gänzlich zu einer consistenten Masse sich verdickt. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von chinovasaurem und essigsaurem Bleioxyd. Er konnte nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge von dem anfänglichen Niederschlage befreit erhalten werden, indem bei raschem Filtriren der gemischten Flüssigkeit der grösste Theil desselben schon auf dem Filter sich abscheidet und die filtrirte Flüssigkeit nur noch wenig davon absetzt. Weil indessen, namentlich wenn gleich ein Ueberschuss von Bleizuckerlösung zugesetzt wird, die Menge des anfänglichen Niederschlages verhältnissmässig gering ist, so wurden von der noch mit

gemengten Doppelverbindung zwei Analysen gemacht. Sie wurde mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

C	47,14	46,40	80	46,28
H	6,09	5,99	122	5,81
O	16,08	16,80	21	16,01
PbO	30,69	30,81	3	31,90

Diese mit einer Verbindung von 2 verschiedenen Bereitungen an-llten Analysen weichen unter sich und von der berechneten Zu-ıensetzung etwas ab, was sich aber leicht daraus erklärt, dass nalysirte Substanz etwas chinovasaures Bleioxyd beigemengt ent-wodurch der Bleigehalt verringert und der Kohlenstoffgehalt ver-ert wird. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass ihre nmensetzung im reinen Zustande der Formel $Pb + C_4 H_6 O_3 +) + C_{38} H_{58} O_9$) entspricht.

Die Salze, die die Chinovasäure mit den Alkalien und den alka-n Erden bildet, sind sämmtlich amorph, in Wasser und Alkohol löslich und besitzen einen sehr bittern Geschmack und schwach sche Reaction. Durch Säuren wird aus ihren wässrigen Lösun-lie Chinovasäure als weisser flockiger Niederschlag ausgeschie-nd sie werden schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt. In ff des Talkerdesalzes, welches man durch Kochen der Säure mit rde und Wasser, Filtriren und Verdunsten erhält, ist noch zu ken, dass es wahrscheinlich die Veranlassung dazu gewesen sei, Pelletier und Caventou die Säure mit einer fetten Säure ver-n, indem sie dieses Salz vorzugsweise darstellten, und dasselbe beim Verdunsten grösserer Mengen seiner wässrigen Lösung als häutige Masse auf der Oberfläche abscheidet, die in der That ıffallend fettähnliches Aussehen hat. *(Journ. für prakt. Ch. VIII. p. 327—333.)*

---

r das Campherbromür, von Laurent.

Die Zweifel, welche Claus bei Gelegenheit seiner Untersuchung die Zersetzung des Camphers durch Chlor, Brom und Jod ge-ie von Laurent in Bezug auf Brom gemachten Angaben aufge-hat, haben folgende Notiz von Laurent hervorgerufen:

Giesst man Brom auf Campher, so löst sich dieser schnell auf etzt zuweilen unter Umständen, die sich nicht bestimmen lassen, Verlauf einiger Minuten oder Stunden schöne rothe Krystalle ab, e gerade Prismen mit rhombischer oder rectangulärer Basis sind. t diesen Versuch 5—6mal hinter einander vollkommen gelungen holt. Später, als er ein anderes Fläschchen Brom und ein an-von Campher anwandte, konnte er diese Krystalle nicht wieder bringen; löste er Campher in Brom in der Wärme auf, so sich bei der Abkühlung nur Campherkrystalle ab.

Es ist unmöglich, dass Campherbromür wegen seiner grossen

Zersetzbarkeit vollkommen rein zu erhalten. Um seine Eigenschaften zu prüfen, wurde es auf folgende Art bereitet. Man goss Brom und Campher in ein Fläschchen mit weiter Oeffnung und eingeriebenem Glasstöpsel. Der Campher löste sich auf und es setzten sich nach einigen Minuten Krystalle des Bromürs ab. Man schied den Ueberschuss an Flüssigkeit ab, legte die Krystalle schnell auf einige Lagen Papier, setzte sie unmittelbar der Presse aus und brachte sie in ein Fläschchen.

Sie besitzen die folgenden Eigenschaften: sie haben eine schöne granatrothe Farbe; der Luft ausgesetzt, zersetzen sie sich schnell, indem sie anfangs zerfliessen, dann Brom entwickeln und Campher zurücklassen. In Wasser geworfen, verwandeln sie sich schnell in eine rothe Flüssigkeit, welche sich nach und nach unter Ausscheidung von Campher zersetzt. Der Einwirkung einer Kalilösung ausgesetzt, entfärben sie sich nicht unmittelbar, wie es eine Campherauflösung in Brom thun würde, sie werden zuvor flüssig und geben dann beim Schütteln nach und nach Campher.

Um die Zusammensetzung zu finden, wurde auf folgende Art verfahren: in einen zuvor gewogenen gläsernen Trockenapparat brachte man 1 Gr. Campher und einen Ueberschuss Brom. Man liess dann in den Apparat einen Strom trockner Luft eintreten, während man erstern bis zum Siedepunkte des Broms erhitzte; als die Entwickelung der rothen Dämpfe aufhörte, fand man, dass das Gewicht der Verbindung 1,95 Gr. war. Diesen Zahlen geben in Procenten:

Campher	51,2	1 =	1900	49,4
Brom	48,8	4 =	1950	50,6
	100,0		3850	100,00

Wenn man die Campherbromürkrystalle erhitzt, so entwickelt sich Brom, begleitet von einer kleinen Menge Bromwasserstoffsäure, und es bleibt wenig veränderter Campher zurück. Die Entbindung der S. ist ohne Zweifel die Folge davon, dass die Hälfte des Broms im Zustande der Wasserstoffsäure davon geht, während die andere Hälfte die Stelle des davon gegangenen Wasserstoffes einnimmt. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. pag. 333—336.)*

Ueber zwei Doppelsalze der Chromsäure mit Schwefels. und Salpetersäure, von H. Reinsch.

Folgende Salze bilden einen Pendant zu der vor einiger Zeit vom Verfasser entdeckten Verbindung von salpetersaurem und schwefelsaurem Kali.

Bei der Bereitung der Chromsäure nach Fritzsche's Angabe hatte R. wahrscheinlich eine zu grosse Menge chromsaures Kali in die Schwefels. gegossen, denn als er den rothen Präcipitat der Säure mit wenig kaltem Wasser auflöste, blieb eine ziemliche Menge eines gel-

Salzes zurück. Dieses Salz wurde mit Hülfe der Wärme in
ig Wasser gelöst und die Lösung der Ruhe überlassen; es schie-
sich bald sternförmig zusammengehäufte breite, vierseitige Nadeln,
denen die rhombische Form wahrgenommen werden konnte, aus.
Salz besitzt eine gelblich-rothe Farbe, welche jedoch etwas hel-
als die des zweifach-chromsauren Kalis ist, einen dem letztern
lichen Geschmack, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, durch
itzen wird es dunkelroth, es entwickelt dabei nur wenig Wasser-
pfe, schmilzt hierauf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche
ı dem Erkalten zu einer metallisch glänzenden Masse erstarrt,
;he an der Luft nach und nach wieder eine lederbraune Farbe an-
nt; diese ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt
ler.

Das Salz besteht aus:

		Sauerstoff.
SO_3	16,21	9,69 = 3
CrO_3	38,64	17,75 = 6
KaO	45,15	6,98 = 2

ılso $KaO, SO_3 + KaO, CrO_3$.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass das Natron und Ammoniak
iche Verbindungen mit diesen beiden Säuren eingehen können.
ie Doppelsalzverbindungen sind in sofern merkwürdig, als bis jetzt
sehr wenig Salze mit 2 Säuren bekannt sind.

Eigenthümlich ist die Wirkung der Salpetersäure auf das zwei-
-chromsaure Kali; es löst sich nämlich darin leicht mit gelber
)e auf, erhitzt man hierauf die Lösung zum Kochen, so wird sie
:elbraunroth, nach dem Erkalten wird die Farbe wieder etwas
:r; destillirt man hierauf die Salpetersäure zum grossen Theile
so bleibt eine schwarze dicke Flüssigkeit zurück, welche keine
;ung zur Krystallisation zeigt; erhitzt man diese abermals, so de-
ırt noch etwas sehr concentrirte Salpetersäure über; zuletzt wird
Masse fest, und nun entwickelt sich eine grosse Menge salpetrige
:e. Diese Reaction lässt sich nur aus der Bildung eines ähnlichen
pelsalzes erklären, welches durch die Hitze zerlegt wird, wobei
die Chromsäure wieder des Kalis bemächtigt und die Salpeters.
reibt, denn ganz auf gleiche Weise verhält sich das zweifach-
refelsaure-salpetersaure Kali. Es ist nicht gelungen, dieses Salz
rystallisirten Zustande zu erhalten, denn wenn man die Destilla-
unterbricht, sobald sich die salpetrige Säure zu entwickeln an-
t, und die Masse in Wasser auflöst, so bildet sich 2fach-chrom-
es Kali, und in der Mutterlauge bleibt etwas Salpeter. *(Journ. prakt. Chem. XXVIII. p.* 371—374.)

Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte von Berzelius.

1. Bilin. Dieses ist ein ganz formloser Körper, im reinen Zustande hart, durchscheinend und farblos, wiewohl er häufigst gelb oder gelblich erhalten wird. Es wird wohl am besten aus alter Galle farblos erhalten, indem darin die Farbstoffe zerstört sind, aber es lässt sich dann schwierig von einem Natronsalze völlig reinigen, welches ihm hartnäckig anhängt. Es ist völlig neutral, schmeckt bitter wie Galle, aber hintennach etwas süsslich; dieses unbedeutende Gefühl von süss erregt es vorzüglich hinten im Schlunde. Da die Galle Salze von fetten Säuren, so wäre es auch wohl möglich, dass Glycerin darin enthalten ist, welches bei der Verseifung frei geworden ist, und welches sich schwerlich von dem Bilin abscheiden lässt. Das Bilin hat keinen Geruch, wird aber seine Lösung in Wasser in der Wärme concentrirt, so riecht sie wie gekochter Leim. Es wird an der Luft nicht feucht, sondern es bekommt an trockner Luft viele feine Risse, in Folge welcher es dann undurchsichtig aussieht. In diesem Zustande hält es eine Portion Wasser zurück, die es bei + 140° verliert, wobei es halbflüssig wird und sich zu einer blasigen *Masse* aufbläht, die sich leicht zu einem farblosen Pulver zerreiben lässt, welches jedoch an der Luft das verlorene Wasser allmälig wieder aufnimmt, zusammengeht und wieder zu derselben durchscheinenden glänzenden Masse wird, wie vorher. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen auflöslich und bildet damit eine nicht fliessende, extractähnliche Masse, bis zu einer beliebig verdünnten Lösung, die beim Verdünnen nichts abscheidet. In wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol löst es sich ebenfalls nach allen Verhältnissen auf, aber Aether wirkt darauf so höchst unbedeutend, dass es, ohne einen besonderen Fehler zu begehen, als darin unlöslich betrachtet werden kann.

Es wird nicht durch concentrirte oder verdünnte Säuren gefällt, nicht einmal durch die Gerbsäuren, aber durch die stärkeren Säuren mit einfachem Radical, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure, wird seine Zusammensetzung in der Wärme allmälig verändert, so dass Bilifellinsäure und Bilicholinsäure aus der Flüssigkeit niederfallen; darauf wird das Bilin in diesen Säuren zerstört, und zuletzt gehen die Säuren selbst in den Zustand über, welchen B. Dyslysin genannt hat. Ausserdem wird Taurin in der Flüssigkeit gebildet, und die Säure hat eine Portion neugebildeten Ammoniaks aufgenommen.

Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, sie zerstört hernach die Producte, und wenn die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet wird, so bleibt eine poröse, helle, aufgequollene Masse zurück, welche sich leicht in Wasser löst, mit Zurücklassung von einem braunen, harzähnlichen, nicht bitteren Stoff, welcher nicht sauer ist und welcher sich in heissem Wasser löst. Aus dem, was sich in kal-

Wasser löst, kann durch Alkohol eine Spur Taurin abgeschieden
den.

Pflanzensäuren bringen nach Demarçay keine ähnliche Metamor-
se des Bilins hervor. B. hat jedoch gesehen, dass reines Bilin
on durch Auflösung in Wasser und Verdunstung der Auflösung sauer
d, und mit geschlämmtem Bleioxyd basisches bilifellins. Bleioxyd
)t.

Eine Lösung von Bilin in Wasser kann in der Kälte mit Chlor-
übersättigt werden, ohne dass dabei eine sichtbare Einwirkung
:t findet. Aber in der Wärme des Wasserbades erfolgt eine dop-
e Zersetzung, das Bilin entwickelt Salzsäure, in Folge eines nicht
er untersuchten Einflusses des Chlors, und diese Salzsäure meta-
phosirt den noch unzerstörten Theil davon in Bilifellinsäure, Tau-
u. s. w.

Das Bilin verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Alka-
, aber alle diese Verbindungen sind löslich, und lassen sich auf
e Weise nicht von einem Ueberschusse des einen oder anderen
andtheils isoliren. Wir haben jedoch im Vorhergehenden gesehen,
man sich der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Bilin bedie-
kann, um Portionen Bilin von der Bilicholinsäure, Bilifellinsäure
w., zu scheiden. Mit Alkali kann man besser eine Verbindung
tellen. Das Bilin, in concentrirter Lösung mit einer starken Lö-
von Kali- oder Natronhydrat vermischt, scheidet sich in wenig
enblicken in Gestalt eines zusammenhängenden Magmas ab, wel-
eine Verbindung des Alkalis mit Bilin ist. Das Alkali enthält
e Spur davon aufgelöst und kann abgegossen werden. Die Ver-
ung, rasch mit ein wenig Wasser, worin sie jedoch leichtlöslich
abgewaschen, schmeckt kaustisch und bitter, und löst sich auch
t in Alkohol. Das Alkali zieht allmälig Kohlensäure an u. schei-
las Bilin ab mit einem geringen Gehalt an Kali, ungelöst in der
ntrirten Flüssigkeit von kohlensaurem Kali. Das Bilin kann nicht
ensäure austreiben, und Kohlensäure scheidet die Basen, mit wel-
das Bilin verbunden sein kann, ab. Wenn das Bilin auf die
n angeführte Weise bereitet wird, so enthält die Flüssigkeit häu-
in wenig Bleioxyd aufgelöst, welches bewirkt, dass sie sich wäh-
des Filtrirens durch die Kohlensäure der Luft trübt, und der
e Bleioxydgehalt fällt auf diese Weise während der Verdunstung
r.

Demarçay hat angegeben, dass die in wasserfreiem Alkohol lös-
n Bestandtheile der Galle beim Versetzen in der Kochhitze mit
starken Lösung von Kalihydrat, wozu jedoch mehrere Tage er-
rlich sind, in Cholsäure verwandelt werden, die sich mit dem
li verbindet, und in Ammoniak, welches weggeht. Nachdem B.
Kochen (mit reinem Bilin) 3 Tage lang, jeden Tag 8 Stunden
rch, fortgesetzt hatte, erhielt er nach der Sättigung des Alkalis
Salzsäure eine sehr geringe Portion von den gewöhnlichen Säuren
Galle, ausser dem Paarungszustande mit Bilin, ausgefällt; die
Flüssigkeit wurde concentrirt, ohne dass sich Merkmale von

daraus angeschossener Cholsäure zeigen wollten. Aus dem Alkoholextract der Galle wurde nach langem Kochen mit kohlensaurem Kali eine nicht unbedeutende Menge von Cholsäure erhalten, wenn man das Alkali mit Essigsäure übersättigte, welche nicht die Bilifellinsäure fällt.

Das Bilin enthält Stickstoff, riecht beim Verbrennen stark ammoniakalisch und brennt etwas schwierig mit russender leuchtender Flamme und ohne Rückstand von Asche, wenn es rein ist.

Wird das Bilin auf die vorhin angeführte Weise bereitet, so erhält man, wenn die Analyse so gemacht worden ist, dass die Basen vorher abgeschieden wurden, eine kleine und gewöhnlich sehr geringe Menge einer in wasserfreiem Alkohol unlöslichen, teigigen bleihaltigen Masse, die vielleicht Bilinbleioxyd sein kann. Zeigt sich diese Masse, so darf sie nicht gewaschen werden, weil der Alkohol allein etwas davon auflöst und dann die durchgegangene Lösung trübt.

Zieht man Bilin aus Galle, welche Cholsäure enthält, so bekommt man das Bilin mit einem anderen Stoffe vermischt, welchen wasserfreier Alkohol ungelöst zurücklässt, von dem er aber in Verbindung mit Bilin sehr viel auflöst, welches jedoch weniger löslich ist in reinem Alkohol, als in einem bilinhaltigen und welches daher ausgewaschen werden kann. Das, was durch Beihülfe von Bilin in Alkohol gelöst wird, fällt durch reichliche Zumischung von wasserfreiem Alkohol wieder nieder. Der Niederschlag sinkt langsam zu Boden, bildet ein weisses Pulver, welches sich auf die Innenseite des Glases in halb krystallinischen Körnern setzt.

Dieser Stoff löst sich ziemlich langsam in Wasser*, leichter in Alkohol von 0,84, und bleibt dann bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden Masse zurück, welche völlig neutral ist und süsslich bitter schmeckt, sehr ähnlich dem Bilin. Auf Platinblech verbrannt, lässt er eine alkalische Asche zurück, die kein Chlor enthält und sich in Wasser löst. Er ist also ein Natronsalz. Löst man dieses in Alkohol von 0,84 und vermischt die Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure, so fällt schwefelsaures Natron nieder, und man erhält eine saure Lösung in Alkohol, die beim freiwilligen Verdunsten Tropfen von freier Schwefelsäure zwischen einer organischen Säure giebt, von welcher die Schwefelsäure durch wenig Wasser abgewaschen werden kann, worauf die Natur dieser Säure nicht leicht zu erkennen ist, sie ist nämlich Cholsäure, die ein Rückhalt von Bilin in Bilicholinsäure verwandelt hatte; wird aber dieses Natronsalz in der Wärme verdunstet, so scheidet es sich in concentrischen krystallinischen Ringen ab, und zuletzt bedeckt sich die Lösung mit einer weichen krystallinischen Haut von äusserst feinen, zusammengewebten, mikroskopischen Krystallen, eine Eigenschaft, wodurch sich cholsaures Natron zu erkennen giebt, so wie auch dadurch, dass das Salz

* Dabei bleibt ein wenig, aus dem Bilinbleioxyd ausgefälltes, kohlensaures Bleioxyd zurück.

der freiwilligen Verdunstung gummiähnlich wird. Es war darin
ein wenig talgsaures oder margarinsaures Natron enthalten.
2. Fellinsäure. Diese Säure scheint in Verbindung mit Bilin
eigentlich bitteren Bestandtheil der Galle auszumachen. Es ist
hierig zu entscheiden, ob sie in vollkommen frischer Galle von
m gesunden Thier enthalten ist.
Sie bildet nach dem Ausfällen aus ihren Salzen und Trocknen
schneeweisse, erdige, nicht im Mindesten zusammengebackene
e, färbt ab wie Kreide, ist geruchlos, schmeckt anfänglich nicht,
nach einer Weile herbe bitter, röthet feuchtes Lakmuspapier,
ilzt in kochendem Wasser und schwimmt dann auf dem Wasser,
aber darin nieder, wenn sich das Wasser einige Grade unter +
abgekühlt hat. Ohne Berührung von Wasser wird sie bei +
durchscheinend und zusammengebacken, fliesst aber nicht zusam-
Sie schmilzt erst bei + 110°. Bei der trocknen Destillation
alihydrat liefert sie kein Ammoniak; sie enthält also keinen Stick-
In offener Luft erhitzt schmilzt sie, bläht sich auf, entzündet
und brennt mit russender, leuchtender Flamme, wie ein Harz.
man sie auf feuchtes Lakmuspapier, so wird dieses geröthet.
öst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, und dieses bekommt
weder Geschmack, noch die Eigenschaft, Lakmuspapier zu rö-
Von kochendem Wasser wird sie ebenfalls unbedeutend aufge-
die Lösung wird beim Erkalten milchig und trübe, ohne dass
langer Zeit etwas niederfällt. Die kochendheisse Lösung röthet
ch Lakmuspapier. Von Alkohol wird sie nach allen Verhältnis-
ufgelöst, auch von einem gewöhnlichen wasserhaltigen. Sie löst
auch in bedeutender Menge in Aether auf, und bleibt sowohl
Verdunsten des Alkohols, als auch des Aethers in Gestalt einer
, durchscheinenden Masse zurück. Die Fellinsäure löst sich in
er Menge in kalter concentrirter Essigsäure auf, aber in gros-
enge, wenn man diese mit ihr bis zum Kochen erhitzt, aus der
enden Lösung schiessen dann krystallinische Körner an, durch
die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die davon abgeflossene Mut-
ge enthält Fellinsäure aufgelöst, schmeckt sauer und nicht bit-
ird durch Wasser gefällt und das Gefällte backt etwas zusam-
löst sich aber wieder auf, wenn man das Gemisch erhitzt. Die
äure dunstet mit dem Wasser weg, und die Fellinsäure setzt
llmälig ab. Die auf Löschpapier abgetropfte körnige Krystalli-
lässt in der Luft anhängende Essigsäure wegdunsten, und die
äure bleibt in körnigen Krystallen zurück, welche im Sonnen-
glimmern.

(Fortsetzung folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

reitung des Goldschwefels. Wenn man auch den Goldschwefel
er Lösung sorgfältig abgewaschener Krystalle des Schlippeschen Sal-

zes durch verdünnte Schwefelsäure fällt, erhält man doch bald ein helleres, bald ein dunkleres Präparat von nicht constantem Schwefelgehalte. Man begegnet diesem Uebelstande nach Artus, wenn man die gut abgewaschnen u. getrockneten Krystalle vor der Auflösung mehrere Male mit kaltem dest. W. abspült, in einem Serpentinmörser fein zerreibt, mit 14 Th. kaltem dest. W. übergiesst und unter öfterem Umrühren 24 St. stehen lässt. Filtrirt man dann den abgeschiedenen Kermes ab und fällt vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure, so stellt der mit kaltem W. gut ausgesüsste u. bei gelinder Wärme getrocknete Niederschlag ein stets gleiches Präparat von normaler Beschaffenheit dar. (*J. f. pr. Chem. XXVII. p.* 381—383.)

Analyse der Salz- und Schwefelquelle zu Grumbach im Regierungsbezirke Trier, von Loehr. Die Salzquelle riecht kaum, schmeckt angenehm kühlend und schwach salzig und bleibt auch beim Stehen klar; doch bildet sich in den Krügen ein ziemlich bedeutender graubrauner Absatz, bestehend aus kohlensaurem Kalk, kohlens. Magnesia, kohlens. Eisenoxydul, Gyps, Thonerde, Kieselerde und organ. Substanz. Das Wasser enthält in 16 Unzen: 27,3 Gr. Chlornatrium, 3,75 Gr. Chlorkalium, 2,58 Gr. Chlormagnesium mit deutlichen Bromspuren, 11,07 kohlens. Kalk (?), 1,95 kohlens. Eisenoxydul, 0,03 Kieselerde. — Das Wasser der Schwefelquelle perlt stark, riecht nach Schwefelwasserstoff und freier Kohlens., trübt sich an der Luft und setzt einen geringen, weisslichen, aus Thonerde und wenig Schwefel bestehenden Bodensatz ab. Es enthält in 16 Unzen 0,7 cub." Schwefelwasserstoffgas, 3,2 cub." Kohlensäuregas, 6,65 Gr. Chlornatrium, 0,98 Gr. Chlorkalium, 0,85 Chlormagnesium, 5,39 kohlens. Kalk, 0,6 kohlens. Eisenoxydul, 0,35 Kieselerde, 0,47 Thonerde, 0,37 harzigen Stoff, 0,3 Pflanzenextract. Die Analyse war übrigens mit versendetem Wasser angestellt. Die Schwefelquelle ist wohl keine ursprüngliche, sondern eine zufällige. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 131—145.)

Analysen der Sulzerrainquelle in Cannstatt und des Sprudels auf der Insel bei Berg im Würtembergischen, von Fehling. Diese beiden sich sehr ähnlichen Quellen, deren zweite eine Wärme von + 20° C, die erste von + 18° hat, enthalten in 16 Unzen:

	Sulzerrainquelle	Sprudel bei Berg.
Kohlensäuregas	23,58 cub."	27,77 cub."
oder	16,2739 Gran	19,0652 Gran
Kieselerde	0,1597	0,1704
Kohlens. Eisenoxydul	0,1635	0,1820
„ Kalk	7,8912	8,8281
Schwefels. Kalk	6,4366	6,3283
„ Magnesia	3,5297	3,5151
„ Kali	1,2357	1,3885
„ Natron	2,9268	2,1811
Chlornatrium	16,2946	16,4244
	54,9117	58,1495

(*Medic. Corresp. Bl.* 1843. *No.* 10.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

Mai 1843. № 19.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Fortsez-). — LAURENT, über die Nomenklatur der von Kohlenwasserstoffen abeten Körper und die vom Naphthalin abzuleitenden Körper. — Einwirdes Schwefels auf Kupferoxyd in der Hitze, nach M. JORDAN. — Einng des Kalis auf Kupfer, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Eisenoxyd und , von CHODNEW. — Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile alle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von BERZELIUS (Fortng).

L. MITTH. Analyse eines Harnsteins. — Arsenikhaltiges *Magisterium Bis-*. — JANSSEN's *Liq. ferri acetici.* — Darstellung von Morphium. — Berich, die Beryllerde betreffend. — Luftentwicklung in der Urinblase.

r die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Fortetzung).

Es wurde im Vorhergehenden angeführt, dass die pflasterähnliche ndung mit Bleioxyd zuerst bis zur Erschöpfung mit Alkohol aus-en und darauf mit kohlensaurem Natron gekocht werden solle. Natron zieht aus dem Bleioxyd Talgsäure und Bilicholinsäure, e daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, wobei bilinhalchwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Die gefällte Säure backt zusammen; sie wird zuerst mit sehr Aether behandelt, der daraus Talgsäure auszieht, darauf mit grösseren Menge, welche Cholinsäure auflöst, die darin jedoch chwer löslich ist, und deshalb wird das Bilin viel schwieriger Behandlung mit Aether abgeschieden. Man erhält die ersten eine Bilinflüssigkeit, aus welcher aufs Neue Bilin durch Bleioxyd hieden werden kann, aber dies endigt bald, und der Aether lann eine halbflüssige, in Wasser nicht lösliche Masse zurück, nicht mehr Bilin abscheidet, und welche einem geringen Theile on dem Aether aufgelöst wird. Diese ist eine Bilicholinsäure nimum des Bilingehalts, welche die Eigenschaft hat, sich leicht ytwasser aufzulösen, und durch Säuren aus ihren Verbindungen

mit Basen entweder in Gestalt einer zusammengebackenen Masse gefällt zu werden, welche dann beim Trocknen eine halbdurchsichtige Masse bildet, oder, wenn die Fällung in einer verdünnten Lösung geschieht, eine milchähnliche Flüssigkeit zu geben, die sich nicht in einen Niederschlag und eine klare Flüssigkeit trennt, die sich aber klar filtriren lässt. Die Säure, welche dann auf dem Filtrum bleibt, bildet beim Trocknen einen durchscheinenden, glänzenden Firniss.

Diese Säure lässt sich in Bilin und Cholinsäure auf die Weise zerlegen, dass man sie in kohlensaurem Natron auflöst, die Lösung mit in bedeutendem Ueberschusse zugesetzter Schwefelsäure fällt und die gefällte Säure abscheidet. Eine Portion Bilin bleibt mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst und kann aus dieser erhalten werden. Die gefällte Säure ist ein Gemisch von Bilicholinsäure mit freier Cholinsäure. Die erstere giebt mit Barytwasser ein lösliches Salz, die letztere ein unlösliches, die durch Filtrirung geschieden werden. Das ungelöste Barytsalz wird mit Alkohol behandelt, der eine kleine Portion einer, aus dem Bilin durch die Einwirkung der Schwefelsäure neugebildeten Fellinsäure auszieht; aus dem ungelösten cholinsauren Baryt wird dann die Cholinsäure auf die bereits vorhin angeführte Weise dargestellt. Die Bilicholinsäure wird aus dem löslichen Barytsalze abgeschieden und wiederum einer ähnlichen Behandlung unterworfen, die sich jedoch keineswegs belohnt.

Man kann auch die pflasterähnliche Verbindung gleich in der Wärme mit kohlensaurem Natron zersetzen, welches wieder abfiltrirt, gewöhnlich ein wenig Bleioxyd aufgelöst enthält, aus dem Grunde, weil das freie Bleioxyd die Kohlensäure aus dem Natron aufgenommen hat, welches an deren Stelle Bleioxyd auflöst. Dieses Bleioxyd kann durch ein wenig kohlensaures Ammoniak, welches man dem Natron vor der Behandlung der Bleioxydverbindung zusetzt und dessen Ueberschuss während des Kochens weggeht, ganz vermieden werden.

Die filtrirte Natronlösung wird concentrirt und das Wasser, womit das kohlensaure Bleioxyd gewaschen worden ist, abgedunstet, um es der Natronlösung zuzumischen, die dann mit Schwefelsäure, welche mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt worden ist, gefällt wird, indem man sie so lange zusetzt, als sich das Liquidum noch trübt, und so, dass sie in einigem Ueberschusse hinzugekommen ist. Dieses geschieht am besten in dem Gefäss, worin man die Bilifellinsäure mit Aether zu behandeln beabsichtigt. Man schüttelt das trübe Gemisch sehr stark, wobei sich eine terpentinähnliche Masse sammelt und auf der Innenseite des Glases befestigt, welche die Flüssigkeit fast klar übrig lässt. Bei dieser Gelegenheit nimmt die Schwefelsäure eine nicht unbedeutende Portion Bilin auf, welches sich in der sauren Flüssigkeit auflöst und eine an den Säuren der Galle um so viel reichere Verbindung fällt. Die saure Flüssigkeit wird abgegossen und filtrirt von der milchigen Beschaffenheit, die sie zeigt. Sie klärt sich allerdings nach 12 bis 24 Stunden von selbst, aber dabei hat man die Metamorphose eines Theils von dem Bilin zu befürchten.

Von der filtrirten Flüssigkeit wird eine kleine Probe mit Schwe-

äure geprüft, ob sie damit ausgefällt ist, und eine andere auch
h geringere Probe mit Wasser, ob sie nicht durch dieses getrübt
l, weil zu viel hinzugekommene Schwefelsäure leicht eine kleine
tion Bilifellinsäure auflöst, die sich beim Verdünnen mit Wasser
der abscheidet. Die saure Flüssigkeit wird mit reinem kohlensau-
Bleioxyd gesättigt, am besten mit einem solchen, welches nach
Waschen noch nicht getrocknet worden war, es kann jedoch auch
öhnliches kohlensaures Bleioxyd oder Bleiweiss dazu angewandt
den, nur nicht ein solches, welches essigsaures Bleioxyd enthält.
gelingt gleichwohl auch mit kohlensaurem Baryt und mit dem am
igsten kostbaren kohlensauren Kalk, welchen B. dabei häufigst an-
andt hat. Sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral ist u. nicht
r Lakmuspapier röthet, wird sie filtrirt, über ein wenig geschlämm-
Bleioxyd abgedunstet, von diesem wieder abfiltrirt, eingetrocknet
aus dem Rückstande das Bilin von dem zugleich zurückbleibenden
efelsauren Natron durch wasserfreien Alkohol ausgezogen. Der
tz von Bleioxyd bei der Verdunstung hat zum Zwecke, eine Por-
Bilifellinsäure zu entfernen, welche vielleicht in der Flüssigkeit
estalt von aufgelöstem neutralen bilifellinsauren Bleioxyd, welches
n die Auflösung in wasserfreiem Alkohol übergeht, enthalten sein konnte.
Das Bilin wird auf diese Weise ganz rein und in nicht unbedeu-
er Menge erhalten.

Von der mit Schwefelsäure ausgefällten terpentinähnlichen Masse
man das saure Liquidum abtropfen; dann löst man sie in sehr
gem Wasser zu einem dünnen Syrup (durch eine grössere Was-
uantität wird sie häufig trübe und milchig), und behandelt diesen
p mit Aether auf die vorhin angeführte Weise; dabei erhält man
Lösung von den Säuren der Galle in Aether, und eine schwefel-
haltige Bilinflüssigkeit, die beide auf die erwähnte Weise be-
elt werden.

Analyse der Galle mit Schwefelsäure: Ist die Galle
lich frisch gewesen, so bewirkt Schwefelsäure häufig darin kei-
Niederschlag, wie viel man auch davon zusetzen mag, nicht ein-
nach 24 Stunden, wenn nicht das Gemisch erwärmt wird. Diess
Statt, sowohl mit dem Alkoholextract, als auch mit frischer
, aus der man vorher den Schleim durch ein wenig verdünnte
efelsäure ausgefällt hat. Andere Proben von Galle werden durch
efelsäure sogleich getrübt, aber jede Galle giebt nach dem Zu-
von einer gewissen Portion Schwefels. und nach der Erhitzung
zu + 60° bis + 80° einen Niederschlag, der allmälig in der
lität zunimmt, und eine grüne, terpentinähnliche Schicht von Bili-
säure und Bilicholinsäure bildet. Auf der Oberfläche scheidet
nach einer, eine gewisse Zeit fortgesetzten Einwirkung ein Fett
welches nach dem Erkalten erstarrt, sich krystallinisch zeigt und
mit Leichtigkeit abgenommen werden kann. Es besteht haupt-
ich aus Cholesterin, welches bei der Zerstörung des Bilins durch
Säure in der Flüssigkeit unlöslich wird und sich dann auf der
läche ansammelt.

Lässt man nach der Ausfällung einer gewissen Portion Bilifellinsäure die Flüssigkeit erkalten, wobei noch mehr Bilifellinsäure niederfällt, und behandelt die dann filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd oder Kali und darauf mit Bleioxyd auf die angeführte Weise, so erhält man Bilin, aber sehr gefärbt und unrein. Die abgesetzte terpentinähnliche Masse giebt bei der Behandlung mit Aether nach dem vorhin erwähnten Processe zur Scheidung der Bestandtheile gleiche Producte, die aber schwieriger zu reinigen sind, wegen der reichlicheren Einmischung von fetten Säuren, welche jedoch wegen ihrer grossen Leichtlöslichkeit in kleinen Quantitäten Aether sich ziemlich leicht abscheiden lassen, wiewohl schwierig ohne eine Einmischung von den der Galle eigenthümlichen Säuren. Die am schwierigsten zu scheidende Einmischung ist Biliverdin und die eigenthümlichen Säuren des Bilifulvins, worüber weiter unten.

Diese Unbequemlichkeiten betreffen jedoch nur die Producte, welche bei der ersten Operation erhalten werden. Die, welche man hernach aus der Bleiverbindung von der mit Aether behandelten Bilinflüssigkeit erhält, befinden sich in demselben Zustande, wie bei der vorhin erwähnten Behandlungsmethode, nachdem deren Tauringehalt gehörig abgeschieden worden ist.

Lässt man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle noch länger fortdauern, so enthält zuletzt die saure Flüssigkeit kein Bilin mehr, sondern statt dessen Taurin, und der abgeschiedene Stoff ist dann nach dem Erkalten hart, er löst sich nicht oder nur äusserst unbedeutend in Wasser, aber er löst sich in Alkohol, auch in verdünntem, entweder gänzlich oder mit Zurücklassung eines darin wenig löslichen Körpers, Dyslysin, u. lässt man die Einwirkung noch weiter fortgehen unter Concentrirung der Säure, so ist alles in Dyslysin verwandelt.

Das, was Alkohol auflöst, ist ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, die jedoch, wenn die Verwandlung des Bilins nicht vollendet worden war, eine kleine Portion von den aus ihnen und Bilin gepaarten Säuren enthalten können; aber diese können daraus mit Barytwasser ausgezogen werden, worauf verdünnter Alkohol fellinsauren Baryt auflöst, mit Zurücklassung von cholinsaurem Baryt.

Salzsäure bringt ganz dieselben Wirkungen hervor. Sie ist bequemer anzuwenden, wenn man Taurin, Cholinsäure, Fellinsäure und selbst Dyslysin darstellen will, aber B. hat im Vorhergehenden Schwefelsäure aus dem Grunde gewählt, weil ein Rückstand von unzerstörtem Bilin in der sauren Flüssigkeit bei ihrer Anwendung leichter erhalten werden kann.

Die Erklärung dieser Processe liegt ganz und gar in der von Demarçay gemachten Entdeckung über die Metamorphose der Galle durch Säuren. Aber er hat übersehen, dass diese Metamorphose nur dem Bilin, welches er nicht kannte, zukommt, dass die dabei gebildeten Säuren auf dessen Kosten entstanden sind, dass diese zwei und nicht nur eine sind, und dass eine fortgesetzte Behandlung mit Säure dieselben in Dyslysin verwandelt.

Behandelt man eine aus der Gallenblase ausgeleerte und nachher ige wenige Sommertage gestandene Galle auf die nun angeführte eise mit Schwefelsäure, so erhält man sogleich einen reichlichen asterähnlichen Niederschlag, und dieser zeigt, wie schnell die freiillige Metamorphose der Galle vor sich geht.

Analyse der Galle mit essigsaurem Bleioxyd. Man reitet aus eingedickter Galle ein Extract mit wasserfreiem Alkohol, t dieses in Wasser und fällt die Lösung mit einer Auflösung von itralem essigsaurem Bleioxyd, so lange dieses noch eine Trübung der Flüssigkeit bewirkt. Der dabei entstandene Niederschlag ist lnbraun, backt nicht zusammen, wird beim Trocknen dunkler und det grobe Körner. Er wird mit Alkohol übergossen, der daraus wenig bilifellinsaures Bleioxyd auszieht, von dem aber das Meiste gelöst bleibt. Dann wird es unter einer neuen Portion Alkohol von 6 mit Schwefelwasserstoff behandelt, der das Bleisalz zersetzt, des- Säuren sich in dem Alkohol lösen, nach dessen Abdestillirung sie ückbleiben. Aether in kleinen Quantitäten angewandt, zieht Bilidin und fette Säuren aus, eine neue Portion Aether zieht den Rest Biliverdin aus, und lässt ein braunes Magma von Cholinsäure zuk, gefärbt durch die Säure des Bilifulvins, die schwierig auf eine he Weise geschieden werden kann, dass die Cholinsäure daraus germaassen farblos erhalten wird. Aus dem Schwefelblei zieht hender Alkohol von 0,833 ein wenig Talgsäure aus.

Die mit essigsaurem Bleioxyd gefällte Flüssigkeit wird darauf einer nicht zu concentrirten Lösung von basischem essigsaurem ioxyd niedergeschlagen, indem man dieses in kleinen Portionen und r starkem Umrühren hinzusetzt, so lange sich der Niederschlag k gefärbt zeigt und schnell zusammenbackt. Sobald der Niederag anfängt, weiss zu werden und erst nach einer Weile zusambackt, wird das Gefällte abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird ı vollständig mit Bleissig ausgefällt und filtrirt.

Die ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwastoff von Bleioxyd befreit, filtrirt und im Wasserbade bis zur ckne verdunstet. Sie verliert das Schwefelblei schwierig und muss alb vor der Filtrirung ein wenig verdunstet werden. Sie wird ırch wieder ein wenig bleihaltig, aber nach starker Concentrirung Vermischung mit Alkohol kann das rückständige Blei durch Schweasserstoff leicht ausgefällt und abgeschieden werden, worauf man Flüssigkeit verdunstet und den trocknen Rückstand mit wasserm Alkohol behandelt. Dieser löst Bilin, so wie essigsaures Na- und Kali auf, gebildet aus allen Salzen der Galle, deren Säuren estalt von basischen Bleisalzen abgeschieden worden sind. Das der Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Bilin ist farblos durchscheinend, aber es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit wird dabei weiss und zeigt schwache Merkmale von krystallinir Textur. Es ist Gmelin's Gallenzucker.

Man kann das Alkali daraus durch Schwefelsäure entfernen, die chtig in seine Lösung in wasserfreiem Alkohol getropft wird.

Wäre es möglich, von der Schwefelsäure nicht mehr zuzusetzen, als gerade erforderlich ist, so würde die Lösung dann blos bis zur Trockne zu verdunsten sein, indem die Essigsäure dabei wegdunstet. Aber nach dem Filtriren wird die Schwefelsäure aus der Lösung durch ein wenig essigsaures Bleioxyd ausgefällt, von dem ein hinzugekommener Ueberschuss mit Schwefelwasserstoff weggenommen wird, worauf man die filtrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet.

Der erste Niederschlag mit Bleiessig ist eigentlich nichts anderes als ein Gemisch von dem zweiten mit dem, welcher durch neutrales essigsaures Bleioxyd gebildet wird. Denn, wenn dieses die Galle fällt, so wird Essigsäure in der Flüssigkeit frei, welche zuletzt die weitere Fällung mit dem neutralen Salze verhindert. Der Niederschlag wird gewaschen und mit Alkohol behandelt, der bilifellinsaures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von bilicholinsaurem Bleioxyd, welches nun nach der oben angeführten Methode unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

Der zweite Niederschlag mit Bleiessig wird in Alkohol aufgelöst, darin mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und damit nach der vorhin, über die Zersetzung der pflasterähnlichen Bleiverbindung, angeführten Methode fortgefahren. Er giebt selten eine Spur von Taurin, wenn die Galle frisch ist.

(Beschluss folgt.)

Laurent, über die Nomenklatur der von Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Körper und die vom Naphthalin abzuleitenden Körper.

Der Verf. hat uns (vor fast einem Jahre) abermals mit einer ganz neuen Nomenklatur und einer grossen Anzahl neuer Zersetzungsproducte des Naphthalins beschenkt. Wir theilen die Uebersicht mit, da zu künftigem Verständnisse der Abhandlungen des Verf. doch eine ungefähre Bekanntschaft mit den sonderbaren neuen Namen erforderlich ist.

Bekanntlich hatte L. den Satz aufgestellt: Wenn eine Verbindung irgend eine Anzahl von Wasserstoffatomen gegen dieselbe Anzahl von Atomen eines negativen Körpers vertauscht, wie Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w., so sind die neuen Verbindungen isomorph mit derjenigen, der sie ihren Ursprung verdanken. Als L. die Quelle der diesem Satze widersprechenden Anomalien suchte, entdeckte er 20 neue Chlorverbindungen des Naphthalins und eine Reihe von Thatsachen, die ihm sehr eigenthümlich und interessant zu sein scheinen.

Da die alte Nomenklatur, welche er gebrauchte, nicht für eine so grosse Anzahl von Verbindungen ausreicht, so hat er folgende angenommen:

Der Name jedes Kohlenwasserstoffes endigt sich auf *um* (Naphm statt Naphthalin). — Wenn Chlor, Brom, Salpetersäure und wefelsäure auf das Naphthum einwirken, wird der Wasserstoff bald ogen, bald nicht. Er kann mit äquivalenter Zusammensetzung entn, oder auch durch eine entweder kleinere oder grössere Anzahl Aequivalenten, als er selbst bietet, ersetzt werden. Wenn die stitution äquivalent ist, endigt sich der Name auf *ase*, *ese*, *ise*, , *use*, je nachdem 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff weggen sind; auf *ane*, *ene*, *ine*, *one*, *une*, wenn $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, $^7/_2$, $^9/_2$ sserstoff ausgetreten sind; für noch grössere Zahlen sagt man: *ne* $^{11}/_2$, *alase* 6, *aline* $^{13}/_2$, *alise* 7 u. s. w. Chlor und Brom nen zusammen in dieselbe Verbindung eingehen; dann sagt LAURENT *lora-bronaphthise*, *Chlore-bronaphthise*, *Chlore-bronaphse* und *Broma-chlonaphthise*, *Brome-chlonaphthose*, je nachdas Chlor oder Brom zuerst in die neue Verbindung eingetreten wobei dann *Chlora* — 1, *Chlore* — 2 Aequiv. u. s. w. bedeu- L. bezeichnet ferner N_2O_4 mit X, und SO_2 mit S. Isomehe Verbindungen unterscheidet er durch die Buchstaben *a*, *b*, *c*, *d*. elben Buchstaben bezeichnen, dass die Körper isomorph sind, und Buchstaben *x*, *y*, dass die Form der Verbindung noch nicht bemt ist.

Die erste Tabelle enthält die Körper, die durch regelmässige stitution aus dem Naphthum entstanden sind. Die zweite diejenige, welche durch unregelmässige Substitution entstanden sind, aber regelmässig entstandenes Radikal enthalten. Die dritte diejenigen, he in keiner Beziehung mehr zu dem Naphthum stehen.

I. Naphthum	$C_{20}H_{16}$	Chlonaphthane	$C_{20}H_{15}Cl$
Naphthase	$C_{20}H_{14}O$	Chlonaphthase	$C_{20}H_{14}Cl_2$
Bronaphthase	$C_{20}H_{14}Br_2$	Ninaphthase	$C_{20}H_{14}X$
Chlonaphthese (*a*—*f* u. *x*)	$C_{20}H_{12}Cl_2$		
Bronaphthese *b*	$C_{20}H_{12}Br_4$	Ninaphthese *b*	$C_{20}H_{12}X_2$
Chlorebronaphthine *a*	$C_{20}H_{11}BrCl_4$	Ninaphthin *x*	$C_{20}H_{11}X^5/_2$
Chlonaphthise *a*,*b*,*d*	$C_{20}H_{10}Cl_6$		
Ninaphthise *x*, *y*	$C_{20}H_{10}X_3$		
Chlorabronaphthise *b*	$C_{20}H_{10}Br_4Cl_2$		
Chlorebronaphthise *a*	$C_{20}H_{10}Br_2Cl_4$	Chlonaphthone *f*	$C_{20}H_9Cl_7$
Clonaphthose *a*, *b*, *c*, *e*	$C_{20}H_8Cl_8$		
Bronaphthose *x*	$C_{20}H_8Br_8$		
Bromen-chlonaphthose *a*	$C_{20}H_8Cl_5Br_3$		
Chlore-bronaphthose *b*	$C_{20}H_8Br_4Cl_4$		
Chlori-bronaphthose *a*	$C_{20}H_8Br_2Cl_6$		
Chlonaphthuse? *a*?	$C_{20}H_6Cl_{10}$	Chlonaphthalane *a*	$C_{20}H_5Cl_{11}$
Chlonaphthalase *a*	$C_{20}H_4Cl_{12}$		

II.	Naphthumunterchlorür	$x\ C_{20}H_{16} + Cl_4$
	Naphthumchlorür	$x\ C_{20}H_{16} + Cl_8$
	Chlonaphthanchlorür	$x\ C_{20}H_{15}Cl + Cl_8$
	Chlonaphthaschlorür x, y, z	$C_{20}H_{14}Cl_2 + Cl_8$
	Doppelchlorür von Naphthum und Chlonaphthase	$x\ C_{20}H_{16}Cl_8 + 3C_{20}H_{14}Cl_2, Cl_8$
	Chlonaphthesunterchlorür	$x\ C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_4$
	Chlonaphtheschlorür x, y, z	$C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_8$
	Chlonaphthesbromür	$x\ C_{20}H_{12}Cl_4 + Br_8$
	Bronaphthesbromür	$x\ C_{20}H_{12}Br_4 + Br_8$
	Bronaphthisunterbromür	$x\ C_{20}H_{10}Br_6 + Br_4$
	Chlonaphthisunterbromür	$x\ C_{20}H_{11}Cl_6 + Br_4$
	Sulnaphthasinsäure	$x\ C_{20}H_{14}S + SO_3H_2O$
	Nisulnaphthesinsäure	$C_{20}H_{12}XS + SO_3H_2O$
	Sulninaphthesinsäure	$C_{20}H_{12}XS + SO_3H_2O$
III.	Chlonaphthinsäure	$C_{20}H_8Cl_2O_5 + H_2O$
	Chloroxyphthalose	$C_{12}H_4Cl_2O_2$?
	Oxychlorophthalose	$C_9H_2Cl_6O$?
	Phthalinsäure	$C_8H_4O_3 + H_2O$
	Phthalimid	$C_8H_4O_2Im$
	Nitronaphthalinsäure	$C_8H_3X^1/_2O_3 + H_2O$.

Man wird bemerken:

1. Dass es eine Verbindungsreihe *a* giebt, die isomorph sind, eine eben solche Reihe *b* u. s. w. Die Reihe *a* ist die bemerkenswertheste. Alle Körper, welche sie enthält, gleichen einander im höchsten Grade, ungeachtet der bedeutenden Differenz zwischen ihren Zusammensetzungen. Die Winkel der Krystalle sind dieselben, alle sind weich wie Wachs, alle lassen sich parallel der Hauptaxe in eine Menge anderer ähnlicher Prismen spalten, alle sind durch Alkalien oder Destillation nicht zersetzbar, selbst die Chlonaphthalase.

2. Dass alle Verbindungen der ersten Tabelle, welche 16 Atome Chlor, Brom, Wasserstoff enthalten, durch Destillation oder Alkalien nicht zersetzt werden können.

3. Dass alle Verbindungen der zweiten Tabelle, welche mehr als 16 Atome Chlor, Brom u. s. w. enthalten, durch Destillation und Alkalien zersetzbar sind, welche entweder Chlorwasserstoffsäure, oder Brom, oder Bromwasserstoffsäure und zwar in solcher Menge ihnen entziehen, dass der neue Körper, den man erhält, stets 16 Atome Chlor, Brom und Wasserstoff enthält.

4. Dass der grösste Theil dieser Verbindungen dem Substitutionsgesetze zuwiderläuft. In Tabelle III wird man zwei isomere Säuren bemerken; die eine entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure und darnach der Salpetersäure auf Naphthum, während bei der andern die Einwirkung den umgekehrten Gang nahm. *(Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. p.* 818.)

inwirkung des Schwefels auf Kupferoxyd in der Hitze, nach M. Jordan.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Schwefel und Kupferoxyd erlt man, je nachdem von dem einen oder dem andern Bestandtheile ehr oder weniger angewandt worden ist, ganz verschiedene Zertzungsproducte. Daher auch die von Marchand angegebene Meode, schweflige Säure aus Schwefel und Kupferoxyd darzustellen, r unter gewissen Bedingungen glücken kann. Es wurde in einer einen Glasretorte ein Gemisch von Schwefel und 0,545 Gr. Kupferyd erhitzt; es bildeten sich dabei 0,22 Gr. schwefliger Säure. Der hwarze Rückstand in der Retorte (der vom überschüssigen Schwe- durch Abdestilliren befreit war) zeigte keine Spur eines auflösliien Kupfersalzes und ergab sich bei weiterer Behandlung als aus inem Schwefelkupfer bestehend. Berechnet man die Menge der hwefligen Säure, die sich aus 0,545 Gr. Kupferoxyd bilden kann, so det man, dass sie mit der oben angegebenen Menge übereinstimmt, raus folgt, dass bei diesem Versuche aller Sauerstoff des Kupferyds unter Bildung von Schwefelkupfer zur Erzeugung von schweflir Säure verwandt wird. Es zersetzen sich 2 Atome Kupferoxyd d 3 Atome Schwefel, oder 100 Th. Kupferoxyd und 60,87 Schwel vollständig zu Schwefelkupfer und schwefliger Säure.

Wendet man wenig Schwefel und einen grossen Ueberschuss von upferoxyd an, so entwickelt sich beim Erhitzen nicht eine Spur hwefliger Säure; die rothbraune zurückgebliebene Masse giebt beim slaugen in schwefelsaurem Kupferoxyd die ganze Menge an Schwelsäure, welche sich aus der angewandten Menge des Schwefels bin konnte; im Rückstande zeigt sich nur Kupferoxydul und Kupferyd und kein Schwefelkupfer. — Es haben sich also 1 At. Schwe- und 7 At. Kupferoxyd, oder 100 Th. Schwefel und 1724,8 Kuroxyd vollständig zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul rsetzt. Erst wenn auf das Gemenge eine so bedeutende Glühhitze wirkte, dass sich das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd zersetzte, irde sich in dem letztern Falle schweflige Säure entwickeln. Dazu darf es jedoch bekanntlich einer ausserordentlich hohen Temperatur. her bildet sich auch bei der organischen Analyse schwefelhaltiger rbindungen nicht häufig schweflige Säure. Enthält die Verbindung tig gebildete Schwefelsäure oder eine andere Oxydationsstufe des hwefels, so kann diese wohl in der Hitze durch die Gegenwart der ganischen Substanz zu schwefliger Säure reducirt und als solche t der Kohlensäure fortgeführt werden. Uebrigens bildet sich bei nauer Anwendung der als nothwendig erforderlichen berechneten Men- sowohl im ersten Falle eine sehr geringe Spur von schwefelsaum Kupferoxyd und im letztern eine eben so geringe Menge von hwefelkupfer, war offenbar daher rührt, dass das Gemenge in beiin Fällen nicht innig genug gemacht werden kann, um nicht diese ringe Bildung zufälliger Producte herbeiführen zu können. Es kann her auch durch Glühen von Schwefel mit Kupferoxyd nicht ganz

reines Kupferoxydul erhalten werden, welches sonst eine sehr wohlfeile Methode sein würde. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p. 222—224.)*

Einwirkung des Kalis auf Kupfer, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Eisenoxyd und Silber, von Chodnew.

Folgende Versuche dienen ganz die bisher z. Th. abweichenden Meinungen über die Löslichkeit des Kupferoxyds in Aetzkali zu vereinigen und zu erklären.

Ein Stück Kalihydrat wurde in einem Tiegel von chemisch reinem Kupfer bei der Glühhitze und dem Zutritte der Luft ungefähr 10 Minuten lang geschmolzen. Die geschmolzene Masse war dunkelblau und blieb nach dem Erkalten beinahe so, nur wurde die Oberfläche etwas grün. Ch. glaubt, dass sich in diesem Falle nicht Kupferoxyd, sondern Kupferoxydul auf Kosten des Sauerstoffes des W. bildet und das Kupferoxydul sich durch den Sauerstoff der Luft in Kupferoxyd verwandelt; denn ohne Zutritt der Luft bekommt man kein Oxyd, sondern nur Oxydul. Die geschmolzene und abgekühlte *Masse* wird nicht, wie man gewöhnlich angiebt, durch Wasser ganz in Kalihydrat und Kupferoxyd zersetzt; eine nicht unbedeutende Quantität von Kupferoxyd wird aufgelöst und färbt die Auflösung bläulich, und man mag so viel wie man will Wasser hinzusetzen, die Auflösung bleibt immer klar; das abgeschiedene Kupferoxyd ist zuerst schwarz, wird aber, wenn es etwas gestanden hat, braun. Wenn man die Auflösung sogleich nach dem Uebergiessen durch Wasser filtrirt, so bewahrt sie immer die blaue Farbe und das Kupferoxyd bleibt aufgelöst; wenn man aber die Auflösung mit dem ausgeschiedenen und ungelösten Kupferoxyd stehen lässt, so wird sie nach einigen Tagen ganz farblos und enthält kein Kupferoxyd.

Kupferoxyd und Kupferoxydul, in silbernem Tiegel mit Kali geschmolzen, geben dieselben Erscheinungen. Derselbe Versuch wurde mehrmals wiederholt und das Resultat war immer dasselbe. Dabei wird, je länger man Kali mit Kupferoxyd oder überhaupt mit Kupfer schmilzt, desto mehr Kupferoxyd aufgelöst. Obgleich das verwandte Kali nur eine Spur von Kohlensäure enthielt und kohlensaures Kali durch Schmelzen mit Kupferoxyd zersetzt werden musste, so glaubte Ch. doch, dass man die Eigenschaft, das Kupferoxyd aufzulösen, mit Proust dem kohlensauren Kali zuschreiben dürfte. Deshalb hat er selbst reines Kali durch Auflösen des Kalis in Alkohol bereitet und dieses zu demselben Versuche verwandt; aber das Resultat blieb immer dasselbe.

In einer Auflösung, welche 12,7 Kalihydrat enthielt, wurde 0,0735 Gr. Kupferoxyd und in der andern, die 11,6 Kalihydrat enthielt, 0,056 Gr. gefunden. Man ersieht, dass die Mengen von Kali und Kupfer-

nicht proportional sind. Aber das hängt blos von der Dauer Glühens ab.

Chlorwasserstoffsäure, in einer solchen Quantität zur Auflösung gesetzt, dass die letztere alkalisch bleibt, giebt einen weissblauen erschlag von Kupferoxydhydrat, der durch Kochen dunkelbraun ; in der Auflösung bleibt aber, wie gewöhnlich bei concentrirten ösungen, etwas Kupferoxyd zurück. Einige der hauptsächlichsten entien wirken auf diese alkalische Auflösung etwas schwächer als ie sauren Auflösungen; andere äussern gar keine Wirkung, bevor uflösung sauer gemacht worden ist.

Wenn man zu einer Auflösung des schwefelsauren oder salpeter- n Kupferoxyds, oder des Kupferchlorids, Kaliauflösung in gros- Ueberschusse hinzusetzt, wird der zuerst gebildete Niederschlag er ganz mit bläulicher Farbe aufgelöst. Die Auflösungen von rsalz und Kali dürfen aber nicht heiss sein, sonst wird sogleich es Kupferoxyd gebildet, welches viel schwerer als Kupferoxyd- t in Kali auflöslich ist; und die Auflösung von Kupferoxydsalz verdünnt sein, in entgegengesetztem Falle wird die Auflösung Bildung von Kalisalz so heiss, dass hier sich auch braunes roxyd bildet. Die aufgelöste Quantität des Oxyds ist in diesem viel geringer als die durch Glühen erhaltene. 0,13 Gr. Kupfer- brauchen etwas mehr als 50 Gr. Kalihydrat, um aufgelöst zu n. Die Auflösung wird durch Kochen nicht im mindesten ge- wird sogar noch klarer. Der Ueberschuss von Wasser schlägt wie Proust angiebt, das Kupferoxyd nieder. Und nicht blos upferoxydhydrat, sondern selbst das geglühte Kupferoxyd löst urch fortdauerndes Kochen in Kali auf. Je mehr die Kaliauflö- concentrirt ist, desto leichter und mehr wird von Kupferoxyd öst.

Wenn man Kali in kupfernem Tiegel schmilzt und dasselbe vor utritte der Luft schützt, so bekommt man nach dem Abkühlen egels eine rothe Masse, die, durch Wasser zersetzt, Kupfer- als ein ziegelrothes Pulver giebt; es bleibt aber etwas von etzten in Kali aufgelöst. Das Kupferoxydul wird auch durch i im Ueberschusse von Kali aufgelöst. Die Auflösung ist farb- rd durch Schwefelwasserstoff braun und giebt, wenn sie gestan- t, einen Niederschlag von Schwefelkupfer.

uch das Eisenoxyd ist in Kali ein wenig auflöslich: 1) frisch les Eisenoxydhydrat wurde ungefähr eine Stunde lang in einer chale mit Kaliauflösung gekocht; 2) man schmelzte bei der ze Kali in einem eisernen Tiegel und übergoss die geschmol- nd abgekühlte Masse mit Wasser. In beiden Fällen fand sich etwas Eisenoxyd aufgelöst. Die Auflösung war beinahe ganz und hatte nur einen Stich ins Gelbliche. War geglühtes Ei- l angewandt worden, so löste sich dieses nicht auf. Eben so nahm eine verdünnte Kalilösung etwas frisch gefälltes Eisen- hrat auf, so dass man zur Trennung der Thonerde von Eisen-

oxyd auch ohne Gefahr das frisch gefällte Gemenge beider mit verdünntem Kali behandeln kann.

Endlich glaubt man fast allgemein, dass das Silber durch Glühen und Schmelzen mit Kali nicht angegriffen werde. Aber wenn es auch besser widersteht als andere Metalle, so bedeutet diess nicht, dass das Silber ganz unangegriffen vom Kali bleibt. In der That hat Ch. gefunden, dass, wenn man in einem Tiegel von reinem Silber Kali ungefähr 10 Minuten lang schmilzt, man eine gelbliche geschmolzene Masse erhält, welche, abgekühlt mit Wasser übergegossen, ein schwarzes Pulver von Silberoxyd und metallischem Silber giebt; die Auflösung enthält aber keine Spur von dem Metalle. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 217—222.)

Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte von Berzelius (Fortsetzung).

Die Fellinsäure verbindet sich mit Salzbasen u. treibt Kohlens. aus kohlens. Alkali, wiewohl ihre Verwandtschaft nicht gross ist. *Wird* die Säure im Ueberschusse angewandt, so bekommt man mit Alkali ein so gesättigtes Salz, dass es in Auflösung nicht alkalisch reagirt, was aber geschieht, wenn man einen Tropfen davon auf Lakmuspapier eintrocknen lässt. Wird ein Strom Kohlensäuregas in die Lösung geleitet, so trübt sie sich, indem sich ein zweifach fellinsaures Salz abscheidet, welches sich lange suspendirt erhält. Die fellinsauren S. schmecken stark und rein bitter wie Galle, ohne die geringste Einmischung von süsslich, weder hintennach, wie Bilin, noch vorher, wie cholsaure Salze. Die Lösung von fellinsaurem Alkali schäumt wie Seifenwasser und kann, wie dieses, in grossen Blasen ausgeblasen werden. Beim Verdunsten der Lösung in der Wärme riecht sie schwach nach Galle.

Die Salze mit alkalischer Basis trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen, durchscheinenden Massen ein, die in Wasser und Alkohol leicht und in Aether unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten in der Wärme theilweise zersetzt, und löst sich nachher langsam in einer kleinen Menge Wassers, welche Lösung dann beim Verdünnen getrübt wird. Von vielem Wasser auf einmal wird das neutrale Salz aufgelöst, mit Zurücklassung des sauren in Gestalt einer weissen Belegung des Glases. Die zweifach fellinsauren Salze sind schwierig durch Filtrirung zu scheiden, und nach dem Waschen bilden sie weisse Pulver, die der Säure ähnlich aussehen. Mit Erden und Metalloxyden bildet sie im Allgemeinen in Wasser entweder schwer lösliche oder unlösliche Salze, welche sich in Alkohol lösen.

Das Barytsalz wird unmittelbar erhalten durch Behandlung der Säure mit Barytwasser, wobei sich anfangs ein zähes zweifach fellin-

s Salz bildet und hernach, wenn die Säure gesättigt worden ist, weichere Masse, die allmälig zu Boden sinkt. Durch doppelte etzung hervorgebracht, bildet es im Fällungsaugenblicke weisse hnliche Flocken, die sich bald zu einer weichen, pflasterähnli- Masse vereinigen. Es ist wenig löslich in Wasser, aber darin unlöslich. Die Lösung wird beim Vermischen mit einer Säure ig und es dauert lange Zeit, bevor sich die Säure abscheidet niedersinkt. In kochendem Wasser ist es löslicher und beim Er- l setzt sich aus der Lösung das Aufgelöste in feinen klaren Tro- auf der Innenseite des Glases ab. Dasselbe findet Statt, wenn ösung in der Wärme verdunstet wird. Das Salz ist leichtlöslich kohol, nach dessen Verdunstung es durchscheinend und harzähn- urückbleibt. Leitet man Kohlensäuregas in die Alkohollösung, lt die Baryterde vollständig nieder und in der Lösung bleibt die säure allein zurück. In Aether ist es unlöslich.

Das Kalksalz ist dem Barytsalze ähnlich und bildet eine kle- Masse, die in Wasser leichter löslich ist, als das Barytsalz. Talkerdesalz verhält sich eben so, aber es ist noch leichter als das Kalksalz. Das Thonerdesalz (erhalten durch dop- Zersetzung mit Chloraluminium) ist ein weisser, flockiger Nie- lag, der in Wasser ganz unlöslich ist. Das Zirkonerdesalz stellt durch doppelte Zersetzung mit Chlorzirkonium) giebt eine e Opalisirung, aber es fällt nichts nieder, auch nicht nach 24 n.

Das Manganoxydulsalz (gebildet mit Chlormangan) wird nach llung wieder aufgelöst, das, was zuletzt einen permanenten Nie- lag bildet, ist eine zähe Masse. Das Zinkoxydsalz (erhal- t Chlorzink) bildet einen flockigen, nicht klebenden Niederschlag, Wasser weniger löslich ist. Das Bleioxydsalz verhält sich o wie das Barytsalz. Mit überschüssigem Bleioxyd bildet es rchscheinende Pflastermasse, die mit Alkohol eine Lösung giebt, alkalisch reagirt, und aus welcher das Bleioxyd nicht durch asser niederfällt. Das Kupferoxydsalz (gebildet mit Kupfer-) ist ein flockiger, blassgrüner, in Wasser unlöslicher Nieder-

Das Quecksilberoxydsalz scheint löslich zu sein, weil ösung von Quecksilberchlorid mit fellinsaurem Alkali keinen N. wiewohl die Flüssigkeit schwach opalisirend wird. Das Sil- ydsalz ist eine klebrige Verbindung, die in Wasser etwas und hol leicht löslich ist.

e Prüfung ihrer Reinheit besteht darin, dass sie bei der Fäl- cht zusammenklebt und dass sie beim Trocknen nicht zu einer erhärtet. In diesem Falle enthält sie fette Säuren oder mit epaarte Säuren. Von Oelsäure wird sie am besten befreit, an ihr neutrales Bleisalz mit Aether behandelt, welcher zwei- saures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von basischem fel- n Bleioxyd. Von den gepaarten Säuren reinigt man sie durch ig in kleineren Quantitäten Aether, welcher die Fellinsäure nd die gepaarten Säuren in Gestalt eines Magmas zurücklässt.

Von Cholinsäure wird sie auf dieselbe Weise geschieden, so wie auch durch Fällung der Cholinsäure aus einem in Alkohol aufgelösten fellinsauren Salze mittels Chlorbaryum. Von Cholsäure und Fellansäure trennt man sie durch Behandlung mit verdünntem Barytwasser und Verdunstung, bis sich in der Wärme fellinsaurer Baryt absetzt, worauf man die Flüssigkeit erkalten lässt und die Auflösung von fellansaurem und cholsaurem Baryt abgiesst. Bei diesen Behandlungen findet es zuweilen Statt, dass die Säure sich färbt und gelblich wird. Es gelingt nie vollständig, diese Farbe wegzunehmen.

Wird die Fellinsäure mit Salzsäure von 1,13 spec. Gew. übergossen, so wird sie nach einer Weile durchsichtiger, sie backt zusammen, und wird sie ein Paar Stunden lang damit bei + 90° digerirt oder selbst damit gekocht, so schmilzt sie und färbt sich gewöhnlich gelblich. Die Salzsäure löst nichts auf, aber die Fellinsäure hat ihre Natur verändert und ist in Dyslysin verwandelt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, kaustischem und kohlensaurem Alkali und wenig löslich in Alkohol. Kocht man ihn mit wasserfreiem Alkohol und filtrirt diesen kochend heiss ab, so wird er beim Erkalten milchig und es setzt sich darauf eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab, von dem bei der freiwilligen Verdunstung noch mehr erhalten wird; das in Alkohol Ungelöste ist zu einer nach dem Erkalten weichen Kugel geschmolzen, die an der Luft nach dem Abdunsten des Alkohols weiss wird, Risse bekommt und sich dann leicht zu demselben weissen pulverförmigen Körper zerkleinern lässt. Dieser von der Fillinsäure so verschiedene Körper ist doch nichts anders, als ein Indifferenzzustand der Säure. Wird er kochend in einem Gemisch von Alkohol und Kalihydrat aufgelöst, die Lösung, nachdem sie völlig geschehen ist, mit ein wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus weggedunstet, so kann aus der rückständigen alkalischen Wasserlösung die Fellinsäure durch Salzsäure ausgefällt werden. Aber diese Fellinsäure ist nun mit ein wenig Cholsäure vermischt, welche sich daraus auf die gewöhnliche Weise mit Baryt und Alkohol abscheiden lässt.

Die Bilifellinsäure ist eine Verbindung von Bilin mit Fellins., eine wirklich gepaarte Säure, in deren Salz das Bilin als integrirender Bestandtheil mit eintritt. Die Bilifellinsäure wird aus frischer Galle erhalten, indem man die Lösung des Alkoholextracts derselben in Alkohol mit Bleiessig fällt, so lange sich dabei noch etwas abscheidet; dann wird die Flüssigkeit filtrirt, mit mehr Bleiessig versetzt, der Alkohol daraus bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt. Der so erhaltene pflasterähnliche N. ist basisches bilifellinsaures Bleioxyd, das wieder in Alkohol aufgelöst wird. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand durch Behandlung mit Aether von fetten Säuren und Dalysin befreit, wobei auch viele Fellinsäure mitfolgt. Die Bilinflüssigkeit, welche dann erhalten wird, zersetzt man mit geschlämmtem Bleioxyd, worauf sie reines bilifellinsaures Bleioxyd übrig lässt, wor-

die Säure dadurch erhalten wird, dass man es in Alkohol löst, Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die filtrirte Lösung zur Trockne abdestillirt, wobei sie zurückbleibt in Gestalt einer hscheinenden, gesprungenen, gummiähnlichen Masse, gewöhnlich blassgelber Farbe, die ihr jedoch fremd ist. Sie röthet Lakmus er, schmeckt bitter wie Galle, verhält sich bei der trocknen De- tion wie Bilin, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, wird n Aether zersetzt in Fellinsäure, die sich auflöst, und in eine indung von Bilin mit Bilifellinsäure, die ungelöst zurückbleibt. Ist die Bilifellinsäure mehreren Behandlungen unterworfen gewe- so lässt sie sich zuletzt nicht mehr klar im Wasser auflösen, und Lösung wird bei weiterer Verdünnung noch milchiger. Dasselbe er Fall mit künstlich bereiteter Bilifellinsäure, entweder durch ung der Fellinsäure in einer warmen Lösung von Bilin in Was- der in Alkohol, oder durch Vermischung von Bilin mit einem auren Salze, welches dann mit einer Säure gefällt wird. Diese linsäure hat alle die Eigenschaften, welche die aus der Galle chiedenen auszeichnen, so lange sie sich in Verbindung mit Ba- der in einem mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischten W. et. Wird sie aber in Wasser gelöst, so giebt sie eine sehr ge, trübe Flüssigkeit, die jedoch viele und grösstentheils in noch enntem Zustande befindliche Bilifellinsäure enthält. Diese Un- heit der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Bilifellinsäuren t ihren Grund in einem Ueberschusse von Fellinsäure zu haben, die mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus der Verbindung mit ausgefällte Bilifellinsäure, wobei die Mineralsäure einen Theil n der Lösung zurückhält, sich zwar vollkommen klar in wenig auflöst, aber die Lösung wird bei der Verdünnung milchig, l weniger als die der künstlichen.

(Fortsetzung folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

alyse eines Harnsteins. Rabenhorst hat einen Harnstein un- , der namentlich dadurch merkwürdig ist, dass er trotz seiner 1¼ u. betragenden Dimensionen (er wog 3jjj, gr. xjj) durch die mittels etwas erweiterte Harnröhre von selbst abging. Er war äusserlich äußlich und grau, wenig hart, innen grauweiss, mit einem erbsen- feinkörnigen Kerne, einer strahligen Substanz, und einer schwachen Rinde versehen und enthielt in 100: 67,43 phosphorsaure Ammoniak- , 21,62 kohlens. Kalk, 7,21 harns. Ammoniak, 2,3 Blasenoxyd, 1,02 d, 0,42 Schleim und Verlust. (*Arch. der Ph. XXXIII. p.* 145—149.)

enikhaltiges *Magisterium Bismuthi.* Meurer fand, dass das ikhaltigem kauflichem Wismuthmetall durch Auflösung in Salpeters. argestellte *Mag. Bismuthi* stets Arsenik enthält und selbst dann noch, n die mit verdünnter Schwefels. versetzte salpeters. Wismuthauflösung

z. Th. durch Schwefelwasserstoff fällte, den Niederschlag wieder in Salpetersäure löste u. s. w. (wobei jedoch wahrscheinlich das Arsen nicht vollständig zu Arseniks. oxydirt war). Dagegen erhält man ein arsenikfreies Präparat, wenn man das rohe Metall auflöst, durch Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelwismuth durch Schmelzen mit kohlens. Kali reducirt. (*Arch. der Ph. XXXIII. p*, 153–156.)

Janssen's *Liq. ferri acetici*, welcher bekanntlich vor der Klaproth'schen Tinctur sich durch constante Zusammensetzung u. Neutralität auszeichnet, hat nach Jonas den Uebelstand, dass er nur für sich gegeben werden kann, indem er bei Vermischung mit wässrigen Flüssigkeiten — auch schon durch längeres Stehen — trübe wird und sich zersetzt. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 157.)

Darstellung von Morphium. Herzog bemerkt, dass die Anwendung des Aetzkalks bei Darstellung des Morphiums nach Mohr zwar neben der Auflöslichkeit des Morphiums auch die Entfärbung der Flüssigkeit darbiete, letztere jedoch nicht immer vollständig bei der ersten Operation. Da aber die Bildung von kohlensaurem Kalk bei dem Erhitzen und Filtriren der Flüssigkeit nicht zu vermeiden ist, so entsteht dadurch immer ein Verlust an Morphium, indem der kohlensaure Kalk etwas mit niederreisst. Um nun diesem Uebelstande möglichst zu entgehen, löste H. zum zweiten Male das Morphium in verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur auf, schüttelte die Flüssigkeit mit Thierkohle öfters durch, und wusch, nach fast völlig eingetretener Entfärbung, die auf ein Filtrum gebrachte Kohle mit kaltem destillirtem Wasser so lange aus, bis keine Reaction auf Pflanzenpigmente mehr wahrzunehmen war, — Zu der nicht zu concentrirten kochenden Flüssigkeit wurde nun eine heisse concentrirte Auflösung von Salmiak zugegossen, umgerührt und ruhig hingestellt, wobei das Morphium in schönen, grossen farblosen Krystallen anschoss. Nimmt man gerade nur so viel Kalilauge, als zur Auflösung des Morphiums hinreicht, und lässt die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Salmiak einige Tage nur leicht bedeckt an der Luft stehen, um das von der Flüssigkeit noch absorbirte Ammoniakgas zu verflüchtigen, so erleidet man keinen Verlust an Morphium. (*Arch. der Pharm. XXXIII. pag.* 158.)

Berichtigung, die Beryllerde betreffend. Auf das Ersuchen des Herrn Grafen Schaffgotsch bemerkt die Redaction sehr gern, dass eine irrthümliche Verwechselung mit der bekannten Arbeit des Herrn Grafen über das Verhalten der Beryllerde zu Kalilauge, die Ursache gewesen ist, dass wir ihm die erste Empfehlung der Kalilauge zu Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd (S. 208 dieses Jahrgangs) zugeschrieben haben; während in der That eine solche Empfehlung vom Herrn Verf. weder ausgegangen, noch von demselben überhaupt bei jener Gelegenheit über diese analytische Methode gesprochen worden ist.

Luftentwicklung in der Urinblase ist von M'Dermot beobachtet, das Gas aber nicht analysirt worden; es entwichen nach dem Uriniren allemal unter vorgängigen Schmerzen und meist sehr üblem Geruche des Harns förmliche *Flatus* aus der Harnröhre. (*Dubl. Journ. XXIII. p.* 80.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

Mai 1843. № 20.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Beschluss). Ueber THIERRY's Guajaksäure, von JAHN. — Analyse des Guajakharzes, JAHN. — Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und wichtigsten Zersetzungsproducte, von BERZELIUS (Fortsetzung).

KL. MITTH. Eigenthümlichkeit des Runkelrübenzuckers. — Harn im Ty- nach ALDRIDGE. — BIRD, über den Harn. — Spec. Gew. des Morgen- u. d-Urins, nach BIRD.

er die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Beschluss).

2. *Bilis bubula spissata* aus einer Apotheke. Sie die Consistenz von Honig und einen ammoniakalischen Geruch Galle. Sie wurde weiter eingetrocknet, dann mit wasserfreiem hol ausgezogen, und das, was dieser daraus auszog, nach der rnung des Alkohols zur Untersuchung angewandt. Die Lösung Alkoholextracts in Wasser wurde sogleich durch Salzsäure gefällt; ntstand ein grünlicher, pflasterähnlicher Niederschlag und eine ose, saure, wenig bittere Mutterlauge, deren Bilingehalt nicht sucht wurde. Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in kaustin Ammoniak aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser ver- und gekocht; dabei entstand ein Niederschlag, welcher allmälig m und welcher bei der Kochhitze der Flüssigkeit nicht schmolz. Kochen wurde fortgesetzt unter Ersetzung des wegdunstenden W., nge sich der Niederschlag zu vermehren schien. Der abgeschiegraugrüne Niederschlag wurde gewaschen, in kohlensaurem Naaufgelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, mit kleinen Quantitäether behandelt, so lange sich dieser noch grün färbte, in Alkali löst und diese Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein farbNiederschlag entstand, der Cholansäure war. Die Lösung in ischem Ammoniak, welche gekocht worden war, wurde mit Salzgefällt; es entstand eine pflasterähnliche Masse, die abwechselnd

mit Aether und Bleioxyd behandelt wurde, nach der oben angeführten Methode. In der Aetherlösung bildeten sich, nachdem sie ein Paar Tage gestanden hatte, einige wenige Krystalle von Cholsäure, die abgeschieden wurden, worauf die Aetherlösung nach ihrer Abdestillirung mit Barytwasser sehr viele Fellansäure lieferte, weniger Fellinsäure und wenig Cholinsäure verunreinigt mit Cholansäure. Die Bilinflüssigkeit gab mit Bleioxyd ein fast farbloses Bilin, und die pflasterähnliche Bleioxydverbindung liess mit Alkohol und darauf mit kohlensaurem Natron Bilifellansäure, Bilifellinsäure und sehr wenig Bilicholinsäure ausziehen, die auf die bereits angeführte Weise behandelt wurde.

Bei dieser Untersuchung zeigte sich also, dass das Bilin einem grossen Theile nach in der Galle verschwunden war, dass darin viele Fellansäure aufgetreten ist, dass sich die Cholinsäure bedeutend vermindert hat und dass statt ihrer Cholansäure entstanden ist.

3. Alte Galle, die im frischen Zustande nicht abgeraucht worden war. Man hatte in einem Fleischerhause Galle aus zerrissenen Gallenblasen gesammelt, um sie für Käufer aufzubewahren. Der Vorrath war vor 2 Wochen zu sammeln angefangen. Es war im Monat Mai, wo die Temperatur gewöhnlich nicht + 16° übersteigt. Die Farbe der Galle war in braun übergegangen; sie roch faulig und ammoniakalisch. Sie wurde verdunstet und im Wasserbade erhalten, bis ihr fauler und ammoniakalischer Geruch verschwunden war. Die trockne Masse wurde mit wasserfreiem Alkohol extrahirt und die erhaltene Alkohollösung mit essigsaurem Bleioxyd behandelt.

Das neutrale Bleioxydsalz gab einen anfänglich wieder verschwindenden Niederschlag, welcher dann bleibend wurde und nach dem Waschen und Trocknen blass graugelb war. Er wurde in Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf der Alkohol fast nur fette Säuren enthielt, von denen aus dem Schwefelblei durch Kochen mit Alkohol noch mehr erhalten wurde. Margarinsäure und Talgsäure schossen bei der freiwilligen Verdunstung farblos an, worauf eine gelbe Mutterlauge übrig blieb, die Oelsäure und Cholinsäure enthielt.

Die mit Bleizuckerlösung ausgefällte Alkohollösung wurde nun mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag löste sich wieder auf, daher wurde Bleiessig im Ueberschusse zugesetzt und die Flüssigkeit 12 Stunden lang in Ruhe gelassen, während welcher sich ein geringer, pflasterähnlicher, halbdurchscheinender, gelblicher Niederschlag abgesetzt hatte. Dieser Niederschlag wurde abgeschieden, abgewaschen, unter Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher fette Säuren auszog und eine Portion von der in den indifferenten Zustand übergegangenen Masse (Eulysin).

Der Aether liess ein braunes Liquidum zurück, welches in Wasser unlöslich war und an das Wasser kein Bilin abtrat, sich aber in verdünntem Ammoniak auflöste; aus dieser Lösung fällte Chlorbarium ein klebriges Barytsalz, und aus der ausgefällten Lösung schied Salz-

e eine zusammenklebende Säure ab. Beide scheinen mit Bilin ge-
rte Säuren gewesen zu sein, von der Art, welche durch Aether
t zersetzt werden, weil die Säure darin zu wenig löslich ist. Die
ntität war nicht so gross, dass Versuche zur Erforschung ihrer
ır mit der Hoffnung eines gewünschten Erfolgs damit angestellt
len konnten.

Die mit Bleiessig im Ueberschusse vermischte Alkoholflüssigkeit
le bis auf ein geringeres Volum abgedunstet, mit vielem warmen
ser vermischt, wobei eine pflasterähnliche Bleiverbindung nieder-
Dann wurde sie bis zur Entfernung des Alkohols verdunstet, nach
Erkalten abgegossen und die Pflastermasse mehrere Male mit
ıendem Wasser geknetet, um daraus alles essigsaure Bleioxyd aus-
ehen. Die Lösung in Wasser wurde bis zur Trockne abgeraucht,
ıuf wasserfreier Alkohol aus dem Rückstande eine sehr geringe
ıtität Bilin, welches essigsaures Natron enthielt, auszog. Das in
hol unlösliche enthielt so viel basisches und neutrales essigsaures
ıxyd, kohlensaures Bleioxyd u. s. w., dass ich es nicht für der
e werth hielt, dasselbe weiteren Prüfungen zu unterwerfen.

Der pflasterähnliche Bleiniederschlag wurde mit kohlensaurem Na-
zersetzt und die Natronlösung mit Schwefelsäure gefällt; dabei
ınd ein in Wasser ganz unlöslicher pflasterähnlicher Niederschlag,
ass also diese Galle hierin von frischer abweicht. Die saure,
te und nach der vorhin angegebenen Methode mit kohlensaurem
und Bleioxyd behandelte Flüssigkeit gab ein ziemlich farbloses
reines Bilin in nicht so geringer Quantität.

Die gefällte klebrige Masse wurde mit Aether behandelt, welcher
ı einen grösseren Theil auflöste, mit Zurücklassung von sehr we-
Bilinflüssigkeit, und ausserdem ein halbflüssiges, in Wasser un-
hes Magma von derselben Natur, wie weiter unten angeführt
:n wird. Nach Abdestillirung der Aetherlösung blieb eine hell-
in kohlensaurem Natron vollkommen lösliche Masse zurück.
Natronlösung wurde zu wiederholten Malen mit Aether behan-
der sich im Anfange damit gelblich färbte. Nach Abdestillirung
.ethers blieb ein ölähnlicher Körper zurück, welcher auf Wasser
ımm, nicht fettig, sondern weich, klebend und in Alkohol leicht
ı war. Er war ein Gemisch von Elain und Eulysin, die sich
anders scheiden lassen, als durch Behandlung mit kaustischem
in Alkohol und Scheidung der Säuren auf die vorhin angeführte
mit Aether und mit Barytwasser.

Durch Zersetzung der Natronlösung, nach Abdunstung des davon
ogenen Aethers, mit Schwefelsäure wurden in der sauren Flüs-
t Bilin und eine gefällte pflasterähnliche Säure erhalten, die in
:r unlöslich war. Sie wurde wie vorher mit Aether behandelt.
eiden ersten Aetherportionen lösten einen Theil davon auf, wäh-
sowohl Tropfen von in Wasser aufgelöstem Bilin niederflossen,
ıch ein darin nicht lösliches Magma sich auf dem Boden an-
lte. Als die dritte Aetherportion aufgegossen und 24 Stunden
damit in Berührung gelassen worden war, hatte sich das Magma

in eine voluminöse, schneeweisse, blättrige Krystallisation von Cholsäure verwandelt, zwischen deren Blättern die Bilinflüssigkeit eingesogen war. Der Aether wurde abgegossen und die Cholsäure gewaschen, anfangs mit Aether zur Entfernung der Aetherlösung und darauf mit Wasser zur Abscheidung der Bilinflüssigkeit. Dabei blieb ein bedeutendes Volum von Cholsäure in feinen Krystallblättern übrig.

Der Rückstand von der Abdestillirung des Aethers wurde in kohlensaurem Natron aufgelöst und aufs Neue mit Aether behandelt, der aber dieses Mal wenig oder nichts auszog. Beim Ausfällen der Verbindung mit Natron durch Schwefelsäure schied sich eine klebrige S. ab, und aus der sauren Flüssigkeit setzten sich auf der Innenseite des Glases einige Krystalle von Cholsäure ab. Die weiche, klebrige Säure wurde wiederholt mit kleinen Quantitäten Aether behandelt und jede für sich abdestillirt. Der erste Auszug liess einen Rückstand, der fast nur Fellansäure und Fellinsäure war, vermischt mit ein wenig Cholsäure, der zweite enthielt etwas von der klebenden Säure, der dritte klebte bei der Ausfällung aus dem Alkali ganz zusammen. Das in Aether Ungelöste gab bei der Behandlung mit Barytwasser ein lösliches Barytsalz von derselben Säure und ungelösten cholinsauren Baryt.

Als die Natronlösung dieser klebrigen Säure mit Schwefelsäure behandelt wurde, bekam man jedes Mal in der sauren Flüssigkeit darstellbares Bilin, und bei der Auflösung der Säure in Barytwasser nahm dieses cholsauren Baryt und das Barytsalz der mit Bilin gepaarten S. auf, mit Zurücklassung von cholinsaurem Baryt. Hieraus dürfte also geschlossen werden können, dass diese klebende, in Aether schwerlösliche Säure ein Gemisch von Bilicholsäure und Bilicholinsäure ist. Ob da noch eine, in Aether weniger lösliche mehr vorhanden ist, kann B. nicht entscheiden.

Die von den Krystallen der Cholsäure filtrirte Bilinflüssigkeit wurde mit ihrem Waschwasser auf die gewöhnliche Weise mit geschlämmtem Bleioxyd behandelt, wobei ein pflasterähnlicher Bleiniederschlag erhalten wurde und Bilin, welches mit wasserfreiem Alkohol geschieden wurde, mit Zurücklassung einer nicht ganz unbedeutenden Menge von dem weissen, in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Stoffe.

Die Pflastermasse, behandelt mit kohlensaurem Natron, ausgefällt mit Schwefelsäure und übergossen mit Aether, gab eine Bilinflüssigkeit, eine neue Portion krystallisirter Cholsäure und Fellansäure, so wie Fellinsäure. Als das aus dieser Bilinflüssigkeit ausgefällte pflasterähnliche Bleisalz aufs Neue einer ähnlichen Behandlung unterworfen wurde, wurden nur Spuren von krystallisirter Cholsäure erhalten, sehr wenig Bilinflüssigkeit, und das in Aether Ungelöste bestand grösstentheils aus der vorhin bemerkten klebenden Säure, die sich leicht in Barytwasser auflöste.

Das allgemeine Resultat, wozu diese Untersuchung führt, besteht darin, dass ein grosser Theil Bilin der flüssigen Galle in Ammoniak und Cholsäure verwandelt worden ist, dass sich Fellansäure darin gebildet hat, dass noch Fellinsäure und Cholinsäure darin übrig geblie-

waren, aber ob in unveränderter Quantität oder nicht, kann B. t entscheiden. Spuren von Cholansäure und von Taurin waren t vorhanden. Bilifulvin schien zerstört worden zu sein, so wie ı das gelbfärbende in Alkohol lösliche Extract, weil alle Producte aus farblos oder wenig gefärbt erhalten wurden.

4. Eine Lösung von frischer Galle in wasserfreiem ohol, befreit von Basen und von Schwefelsäure, anaırt nach neunmonatlicher Aufbewahrung. Eine Analyse frischer Galle musste wegen eingetretener Hindernisse unterbrowerden, nachdem die Behandlung mit Baryt und mit Schwefelɛ damit vorgenommen worden war. Die Flüssigkeit wurde in ein ewahrungsgefäss filtrirt durch ein Filtrum, welches zu $^2/_3$ mit ıtem kohlensauren Bleioxyd gefüllt war, welches nachher mit Al· l ausgewaschen wurde. Die so erhaltene Lösung blieb dann von letzten Tagen des Monats Juni an bis zu den ersten Tagen des ls im nächstfolgenden Jahre stehen. Das Zimmer war während Zeit in einer für Wohnungszimmer gewöhnlichen Temperatur erı worden. Sie wurde nun der Fortsetzung der zuerst beschrieı umständlichen Methode unterworfen, wobei sich bald zeigte, sie während der Zeit Veränderungen erlitten hatte. Sie enthielt in und Fellansäure und dazu noch ganz unzweideutige Spuren Cholsäure. Der Alkohol hatte sie also nicht gegen eine fortitende Veränderung geschützt. *(Ann. der Chem. u. Pharm. III. p. 6—36.)*

---

r Thierry's Guajaksäure, von Jahn.

Aus der Untersuchung des Verf. ergiebt sich evident, dass die annte Guajaksäure nichts als eine durch hartnäckig anhängendes sches Oel und Harz verunreinigte Benzoësäure ist. Die Auswar in allen Versuchen des Verf. sehr gering, nämlich aus 1 *Ø.* nur $^1/_2$ — 1 Drachme unreine warzige Säure und etwa $^1/_2$ Gr. irte und in Nadeln krystallisirte Säure, man mochte nun nach ıry arbeiten oder das Harz mit Wasser kochen, das Decoct mit vasser sättigen und dann mit Schwefels. und Aether behandeln; lkohol nach Thierry war sogar die Ausbeute etwas grösser. en mag auch das Guajakharz nicht immer gleich reich an dieestandtheile sein. Die Eigenschaften des rohen sowohl, als des irten Products sind nun folgende:

ler rohe Rückstand aus dem Aether ist gelblichbraun, mitunter grünlichgelb, und es sind deutlich in einer extractiven gleich; gefärbten Masse einzelne krümliche oder warzenförmige Kryvon weisslicher Farbe zu erkennen. Löst man denselben, ohne n den Krystallen zu trennen, in heissem Wasser und filtrirt ihn, girt, wenn auch der Geschmack nur wenig sauer, dagegen aroh und scharf befunden wird, die schwach gelb gefärbte Auflö-

sung deutlich und stark sauer, und mit etwas Ammoniak oder mit Natronlauge neutralisirt, wovon aber immer nur sehr wenig nöthig ist, und wodurch sich die Flüssigkeit aufklärt u. stärker gelb oder bräunlich-gelb gefärbt wird, liefert sie mit Eisenchlorid (in der zur Prüfung auf Benzoësäure vorgeschriebenen Weise mit etwas Ammoniak vermischt und klar filtrirt) einen braun gefärbten, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen schmutzig-grünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich-weissen in kurzer Zeit schwarz werdenden, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblich-weissen, am Lichte nach längerer Zeit ebenfalls schwärzlich werdenden und mit essigsaurem Bleioxyd einen pulverigen weissen völlig in *Acetum concentratum* löslichen Niederschlag.

Die durch Sublimation erlangten Krystalle bestehen in kleinen Nadeln und Spiesschen; sie sind ganz von gleicher Natur mit denen, welche J. früher beschrieb und für Benzoësäure erklärte, mit welcher eine Spur eines flüchtigen anderen Stoffes verbunden sei. Dieser giebt sich besonders durch die gelbe Färbung, welche er sogleich durch Ammoniak erleidet, wenn dieses im Ueberschusse zugefügt wird, zu erkennen. Dieser flüchtige Körper besteht in einem Oele, hervorgegangen durch Zersetzung eines eigenthümlichen Harzes, welches im Guajak enthalten ist, welches sich aber selbst nach einiger Berührung mit der Luft wieder in Harz verwandelt und dann diese gelbliche Färbung durch Alkalien erleidet, gleichwie das ursprüngliche Harz, aus welchem es entstanden ist. Auch in dem Guajakholze muss dieses flüssige Oel oder vielmehr das Harz, welches dasselbe liefert, enthalten sein. Diese Beimischung ist aber einzig die Ursache folgender Abweichungen, welche die Säure des Guajaks gegen Benzoësäure bietet:

Die reine sublimirte Benzoësäure schmilzt vor dem Verflüchtigen ohne Färbung, und erstarrt beim Erkalten schnell wieder zu Nadeln. — Die sublimirte Säure des Guajaks schmilzt eben so und zwar (soweit diess ohne Anwendung eines Thermometers beobachtet werden kann) bei gleicher Temperatur. Die Säure färbt sich dabei bräunlich und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch von brenzlichem Oel. Erstarrt ebenfalls wieder zu Nadeln.

Zur Auflösung von ¼ Gran Benzoësäure waren 4 Tropfen Alkohol nöthig. Auf Zusatz von 3 Tropfen Wasser zu dieser Solution schied sich die Säure sogleich und so vollständig aus, dass die ganze Mischung erstarrte. — Eben so viel Säure des Guajaks forderte sechs Tropfen Weingeist u. musste dabei erwärmt werden; die Säure schied sich auf Wasserzusatz nicht sofort aus, selbst als eine grössere Menge von Wasser zugegeben wurde. Erst alsdann, als einige Zeit zur Verflüchtigung des Weingeistes gekocht und die Auflösung noch eine Zeit lang an einem kalten Orte sich selbst überlassen worden war, fing die Ausscheidung der Säure an, aber in drüsigen und warzigen Krystallen, welche ebenfalls die Flüssigkeit zuletzt ganz erfüllten und ein Erstarren der Mischung herbei führten.

24 Tropfen Wasser lösten ¼ Gr. Benzoës. noch nicht auf, wurde

Flüssigkeit aber erhitzt, so verschwand die Säure im Augenblicke Aufkochens. Nach dem Erkalten schied sich die Säure in feder- ;en Krystallen wieder aus. — Die Säure des Guajaks verhält sich so, braucht eben so viel Wasser zur Auflösung (deshalb ist die e keine Zimmtsäure, welche schwerer löslich in Wasser ist). Säure bedarf zur Auskrystallisation viel längere Zeit, sie schiesst i, selbst wenn öfters umkrystallisirt wird, jederzeit in büschel- ig angesetzten Nadeln an, (wodurch sie sich ebenfalls schon von nsäure unterscheidet, welche nicht in Nadeln, sondern in Tafeln Blättern krystallisirt).

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen erfolgte farblose Auf- ig der Benzoësäure; auf Zusatz von Wasser schied sich die Säure ich farblos wieder aus. — Eben so trat vollkommene Auflösung Säure des Guajaks ein, aber zugleich mit violettrother Färbung. Zusatz von wenig Wasser krystallisirte die Säure in etwas röthgefärbten Krystallen, wie es schien, unter einigem Verluste des inglichen Gewichts, wieder aus.

Mit verdünnter Salpetersäure übergossen, welche zur Entfernung salpetrigen Säure zuvor aufgekocht worden war, löste sich die oësäure beim Erhitzen farblos auf und wurde beim Erkalten farb- ieder abgeschieden, ohne Veränderung der Krystallform. — Die alle der Guajaksäure färbten sich sogleich gelb und lösten sich als die Säure noch warm darüber gegossen wurde. Die etwas iche und braungefärbte Flüssigkeit entfärbte sich beim Erhitzen und blieb nur wenig gelb gefärbt zurück, als einige Zeit ge- worden war. Aus der sauren Auflösung fiel selbst nach länge- Zeit nichts nieder, auch krystallisirte nichts heraus, eben so we- war während der Erhitzung Bittermandelgeruch zu bemerken.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in der Auflösung der Benzoë- blauweisse Fällung, in der Säure des Guajaks aber einen grün- eissen Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen weissen käsigen Nieder- ; in der Lösung der Benzoësäure, welcher noch nach längerer weiss bleibt, selbst beim Erhitzen einen weisslichen Niederschlag r Lösung der Guajaksäure, der beim Erwärmen sogleich schwarz

Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt einen weissen pulvrigen rschlag der Benzoësäure, der völlig in *Acet. concentr.* löslich Einen gelblich-weissen pulverigen Niederschlag mit der Guajak- ebenfalls völlig in *Acet. concentr.* löslich.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt einen weissen käsigen n Niederschlag in der Lösung der Benzoësäure. Die Säure des ks verhält sich eben so; es konnte keine Ausscheidung von redu- Quecksilber, wie an der mit Harz noch mehr verunreinigten wahrgenommen werden.

Wenn man die ätherischen, zur Erlangung reiner Guajak- einer noch folgenden Sublimation zu unterwerfenden Auszüge Wasser übergiesst, so findet man zunächst, dass kaltes Wasser

weder auf die Krystalle, noch auf ihre Umhüllung zu wirken im Stande ist. Wendet man nun Wärme an, so bleibt eine harzige Substanz ungelöst, aber es löst sich stets mit den Krystallen ein Theil des Harzes zu einer gelblichen in der Wärme klaren Flüssigkeit auf, welche sich aber weisslich trübt und unter Bildung von einer geringen Menge neuer Krystalle einen Harzabsatz macht, so dass, wenn man auch oft umkrystallisirt, diese Trübung der Flüssigkeit beim Erkalten nicht aufhört, und man sieht, dass man auf diesem Wege zu einer Trennung beider Substanzen nicht gelangen kann, wenn man die Krystalle, von welchen doch immer ein Theil in dem Wasser gelöst bleibt, nicht verlieren will.

Wenn man nun auf der andern Seite den bei zwei- und dreimaliger Behandlung mit warmem Wasser verbleibenden Harzrückstand, dessen Menge sich aber immer mehr bei dieser Behandlung verringert und woraus hervor geht, dass das Harz in warmem Wasser zum Theil löslich ist, fortwährend mit heissem Wasser erschöpft, so bleibt zuletzt ein mehr bräunliches, jedenfalls durch die Einwirkung der Luft schon etwas höher oxydirtes Harz ungelöst. Dieses löst sich nur in Alkohol, aber vermischt man diese Lösung mit heissem Wasser, so bleibt sie ungetrübt, zum Beweise, dass auch dieses Harz darin löslich ist, und es reagirt sowohl diese Lösung, wie alle vorhergehenden durch blosses Wasser erlangten (in welchen schon längst die beobachtete krystallisirte Säure nicht mehr enthalten sein kann) deutlich sauer durch Röthung des Lakmus. Auch überzeugte man sich, dass schon durch eine mit W. gemischte gewöhnliche Guajaktinctur Lakmuspapier deutlich geröthet werde.

Die alkoholische Lösung des vorhin erwähnten Harzes schmeckt angenehm aromatisch, aber dabei scharf und stechend, nicht gerade kratzend. Sie kann mit verdünnter Schwefelsäure heiss vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht*. Das Harz selbst, wie es nach Verflüchtigung seiner Lösung in Weingeist zurückbleibt, sieht braungelb aus, ist nicht gerade hart, sondern bleibt immer mehr oder weniger weich. Es löst sich nicht allein im Salmiakgeist und diese Lösung lässt sich kochen, ohne dass ein Niederschlag entsteht, sondern es löst sich auch in ätzendem und kohlensaurem Kali, und alle diese Lösungen nehmen eine gelbliche Farbe an, welche verschwindet, wenn das Alkali mit einer Säure neutralisirt wird. Das Harz löst sich auch in Terpentinöl und bleibt bei Verflüchtigung des Oels farblos zurück. Es wird auch von concentrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurrother Farbe aufgelöst, und durch Wasser in violetten Flokken daraus wieder gefällt.

* Kocht man das Harz selbst lange mit Salpetersäure, in welcher es sich mit goldgelber Farbe löst, welche bei längerem Kochen immer blasser wird, so erhält man keine Oxalsäure, wodurch, sowie durch die Löslichkeit in Aether, aber auch durch die Nichtfällung durch Säure sich zu erkennen giebt, dass diess Harz nicht etwa Trommsdorff's Guajacin ist.

Bei längerem Stehen einer Flüssigkeit, die von dem ersterwähn-
n heissem Wasser ohne Beihülfe von Weingeist schon löslichen
e getrübt ist, an der Luft, bildet sich auf der Oberfläche der-
n eine Haut; wird diese Flüssigkeit abgegossen und die in der-
n gebildeten Absätze der Luft preis gegeben, so löst sich diess
r auflösliche Harz nun nicht mehr in dem ursprünglichen Ver-
isse in heissem Wasser. Tropft man ein wenig rauchende Sal-
säure in, die Abdampfschalen, in welchen sich beide Harze aus
resp. Lösungen an die Wände abgesetzt haben, oder hält man
nur einen mit dieser Säure benetzten Glasstab in dieselben, so
das in Wasser lösliche Harz in solcher Weise gefärbt, dass so-
i die Wände des Gefässes grün anlaufen, während diess beim an-
Harze nicht, oder doch wenigstens nicht in gleichem Grade beob-
t werden konnte.

Die Auflösung dieses Harzes nun entwickelt, wenn sie verdunstet
besonders gegen das Ende, nachdem fast aller Weingeist ver-
ft ist, gerade den eigenthümlichen storax- oder vanilleähnlichen
h, der an dem Guajakholzextracte am stärksten hervortritt.
das Holz noch weiter erhitzt, so entwickeln sich unter theilwei-
ersetzung desselben, indem es sich bräunt, aufbläht und spröde
stechendriechende, aber immer noch von dem eigenthümlichen
he begleitete Dämpfe, die sich, wenn der Versuch im geschlos-
Raume geschieht, zu brenzlichem Oel verdichten, welches aber,
AHN schon oben erwähnte, selbst wieder an der Luft (theilweise
während des Erkaltens) erhärtet und sich zu einem, dem Harze,
s es entstanden, in vielen Stücken ähnlichen Körper verwandelt.
esitzt wenigstens die Eigenschaft, von Schwefelsäure mit rother
gelöst, theilweise auch von kochendem Wasser aufgenommen
rden und in dieser Auflösung Lakmus zu röthen, mit Alkalien
gelbgefärbte Flüssigkeiten zu bilden, die durch salpetersaures
gerade so wie das erwähnte Harz afficirt werden, wovon J.
sprechen wird. Es ist diess Oel oder das daraus wiederum ge-
s Harz auch der Begleiter der aus dem Guajak gewonnenen subli-
Säure und bedingt deren eigenthümliche Reactionen.

fügt man nämlich einer durch heisses Wasser bewirkten Auflö-
les erwähnten Harzes, so lange es darin noch löslich ist, sal-
saures Silber hinzu, so verändert sich die Farbe der Auflö-
chnell in Schwarz, doch ohne dass selbst nach Zufügung von
niak ein Niederschlag entsteht; giebt man aber noch eine Auflö-
von benzoësaurem Natron oder Ammoniak zu dieser Harzlösung
so erhält man durch das erwähnte Reagens gerade den anfangs
chen, später dunkel- und schwarzwerdenden und durch schwe-
es Kupfer den schmutzig-grünen Niederschlag, wie sie die mit
niak neutralisirte Auflösung der Säure des Guajaks liefert. Wird
h mit diesem Harze reine Benzoësäure in heissem Wasser ge-
so erfordert die Auskrystallisation der Säure wie die der Säure
ajaks eine ungleich längere Zeit. Die Krystalle haben bei ei-
ewissen Grade der Vermischung gerade die beschriebene war-

zige Gestalt, und in einer sehr verdünnten Harzauflösung wachsen die Krystalle der hineingebrachten Benzoësäure in derselben büschelförmigen Gestalt hervor. Die gesammelten Krystalle werden durch concentrirte Schwefelsäure eben so violettroth, wie die Säure des Guajaks gefärbt. *(Arch. der Pharm. XXXIII. pag. 257—269.)*

Analyse des Guajakharzes, von Jahn.

Behandelt man gepulvertes käufliches Guajakharz mit Aether bis zur Erschöpfung, bei welcher Operation der Aether aus einem Loth Guajak, 3 Quentchen 5 Gran aufnimmt, und verdunstet man die Auflösung bis zur Verflüchtigung des Aethers, so hat man unter dem Rückstande schon zwei Harze, von welchen das eine, welches die geringere Menge ausmacht, sich bei Digestion mit Ammoniak in diesem leicht auflöst, während der andere grössere Theil in Ammoniak bei weitem schwerer löslich ist. Der nach fünf- bis sechsmaliger Behandlung des ätherischen Auszugs mit Ammoniak unlöslich bleibende Theil beträgt bis zum Verdunsten des Ammoniaks und der wässerigen Feuchtigkeit erhitzt, 2 Quentchen 20 Gran. Es konnte in demselben kein Rückhalt von Ammoniak, welches in chemischer Verbindung mit dem Harze geblieben wäre, wahrgenommen werden. Es sind also 45 Gran des im Aether löslichen Theils des Guajaks auch wieder in Ammoniak leicht löslich.

Die erhaltene grünlich-gelb gefärbte Auflösung des in Ammoniak leicht löslichen Harzes lässt sich ohne Trübung mit Wasser mischen; steht sie aber an der Luft, so schlägt sich unter Verlust von Ammoniak ein gelbgrünes Harz an den Gefässwänden nieder, welches indess in neuhinzugefügtem Ammoniak wieder völlig auflöslich ist. Wird aus dieser Auflösung das Harz durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt, so scheidet es sich in zusammenhängender oder bröcklicher Gestalt ab. Es löst sich in diesem Zustande völlig in Alkohol, verdunstet man aber seine ammoniakalische Auflösung bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks, so ist es dann nicht mehr völlig in Alkohol löslich, sondern es bleibt ein graubrauner Absatz, womit wohl bewiesen ist, dass das Ammoniak verändernd auf das Harz wirkt, oder dass das Harz selbst sich während der Erhitzung verändert. Das so eben durch Säure gefällte Harz erweicht sich, wenn es in heisses Wasser gebracht wird, und der grösste Theil löst sich während des Kochens in dem Wasser mit gelblicher Farbe, nur ein kleiner Theil mit brauner Farbe, wie es scheint, in mehr verhärtetem Harze bestehend, bleibt ungelöst. Besonders die zuerst aus dem Aetherauszuge durch Ammoniak ausgezogenen Antheile von Harz stellen, durch Säure gefällt, ein in Wasser lösliches Harz dar, von den späteren Auszügen bleibt immer eine grössere Menge in Wasser unlöslich. Werden aber diese in Wasser unlöslichen Theile in Alkohol

it, so kann auch diese Lösung mit heissem Wasser ohne Absatz
scht werden, aber beim Erkalten schlägt sich ein Theil des Har-
wieder nieder. Sowohl der in Wasser lösliche Theil, wie der
liche werden von concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother
e aufgelöst, und bei Vermischung mit Wasser fällt das Harz mit
ter Farbe daraus wieder nieder.

Die Auflösung dieses Harzes in Alkohol oder Wasser schmeckt
ehm aromatisch. Die alkoholische Lösung wird übri-
durch essigsaures Kupferoxyd, in Weingeist gelöst,
t sogleich gefällt, sondern die blaue Mischung verändert
in Grün, bleibt aber klar; erst nach längerer Zeit entsteht ein
deutender Absatz in derselben. Durch salpetersaure Silber-
ung wird sie grauweiss, bald schwarz werdend, durch schwefel-
Kupferauflösung graulich-grün gefällt. Die ammoniakalische
g des Harzes färbt sich durch salpetersaures Silber sogleich
rz-grün, nach mehreren Stunden einen schwarzen Absatz gebend
urch schwefelsaures Kupfer wird sie dunkelgrau-grün niederge-
en.

Das in Ammoniak schwerlösliche Harz des ätheri-
n Guajakharzauszugs kann deshalb nicht ganz unlöslich (in
niak) genannt werden, weil selbst bei lang fortgesetzter Behand-
mit Ammoniak dieses in der Wärme immer wieder einen Theil
mit gelblichgrüner Farbe aufnimmt. Seine Verbindung mit Am-
k, wenn sie so genannt werden darf, da nach Verflüchtigung des
niaks das Harz sich unlöslich abscheidet, braucht also vielmehr
r zur Auflösung. Man würde es für das Betaharz Unver-
w's halten können, aber es unterscheidet sich gerade in einem
lichen Punkte von demselben. Seine alkoholische Lösung (wenn
arz entweder durch Säure gefällt, oder durch Abdampfen vom
niak befreiet und darauf in Alkohol gelöst wird) wird nämlich
essigsaues Kupferoxyd, in Weingeist gelöst, sehr stark
lblau gefärbt, und es fällt nach einiger Zeit ein
so gefärbter Niederschlag zu Boden.

e Lösung dieses Harzes in Alkohol wird durch salpetersaures
dunkelblau, nach kurzer Zeit schwarzwerdend gefällt; die am-
alische Lösung wird durch salpetersaures Silber gelblich-weiss
aber erst nach längerer Zeit wird der Niederschlag braun,
chwarz; von schwefelsaurem Kupferoxyd wird sie blaugrün ge-
Seine alkoholische Lösung wird ferner durch *Spirit. Nitri*
sehr stark blau gefärbt, welche Eigenschaft in diesem Grade
orhin beschriebenen ebenfalls etwas, dem unten geschilderten
ber kaum zukommt. Der aromatische Geruch und Geschmack
rzes weist indess nach, dass es dem ersten Harze sehr nahe
mit welchem es auch noch in sofern verwandt ist, dass das
ehandlung mit Ammoniak gewaschene und getrocknete Harz
ochen mit Wasser weich wird und in dem W. in der Wärme
anz unlöslich ist, dass es ferner, wenn es in Alkohol gelöst
kann mit W. gemischt wird, ebenfalls grössere Löslichkeit wie-

der zeigt. Auch wird dasselbe mit gleich schöner rother Farbe von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Beide Harze werden ausserdem in ihrer weingeistigen oder wässerigen Auflösung durch Alkalien, wie das oben beschriebene Harz, gelb gefärbt. In der Consistenz, welche härter als die des in Ammoniak löslichen Harzes des ätherischen Guajakauszuges ist, sind aber beide Harze verschieden.

Wird der in Aether unlösliche Theil des Guajaks mehrmals mit Ammoniak bis zu gänzlicher Erschöpfung ausgezogen, so nimmt das Ammoniak 27 Gran davon auf, und es bleibt immer noch ein beträchtlicher Theil in Ammoniak ungelöst, an Gewicht 28 Gran für das in Arbeit genommene eine Loth Harz.

Dieser ungelöste Antheil ist ein Gemisch von Holz und Rindenstückchen mit einer andern braungelben humusartigen Substanz.

Das in Aether unlösliche, aber in Ammoniak lösliche Harz verhält sich folgendermaassen. Schon seine ammoniakalische Auflösung sieht viel dunker braun aus, als die der erstbeschriebenen beiden Harze; während die beiden ersten aus ihren ammoniakalischen Lösungen durch Säure mit gelbgrüner Farbe und in bröcklicher Gestalt gefällt werden, scheidet sich diess dritte Harz bei Vermischung seiner Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure mehr als ein gallertartiger, schwärzlichgrauer, bei einem gewissen Grade der Verdünnung, rothbrauner, wie ein eisenoxydhaltiger Thonerdeniederschlag *aufgequollener* und gefärbter Niederschlag aus. Das in solcher Weise gefällte Harz löst sich nicht vollkommen und nur zu einem geringen Theile in Alkohol. Die Auflösung erleidet nur eine geringe grünliche Trübung durch weingeistige essigsaure Kupferauflösung, keineswegs so beträchtlich oder mit jener zu vergleichen, welche durch das erwähnte Reagens in der Auflösung des beschriebenen zweiten Harzes hervorgebracht wird. Diess Harz unterscheidet sich also hierdurch wieder gänzlich von UNVERDORBEN's (in Alkohol leicht löslichem) Alphaharz, welches stark durch essigsaures Kupfer gefällt wird. Jener Theil des Harzes, der sich in Alkohol nicht löst, löst sich eben so wenig in Wasser, aber er löst sich mit dunkelbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Auflösung er durch W. nicht wieder gefällt wird. Das durch Säure aus der ammoniakalischen Auflösung präcipitirte Harz löst sich nicht in heissem Wasser und wird selbst durch lange fortgesetztes Kochen darin nicht erweicht, im Gegentheil, es schrumpft während des Kochens mit Wasser mehr zusammen. Während die ersten beiden Harze mit purpurrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich sind, löst sich dieses Harz mit schwarzrother oder brauner Farbe in Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von Wasser mit schwarzbrauner, nicht violetter Farbe nieder. Seine ammoniakalische Auflösung wird im ersten Augenblicke durch salpetersaures Silber ganz unverändert gelassen, erst nach Verlauf von ½ Stunde entsteht eine bräunlich-schwarze Färbung, doch so, dass, gegen das Licht gehalten, die Flüssigkeit immer noch durchsichtig erscheint. Durch schwefelsaures Kupfer wird dieselbe stark getrübt, der Nieder-

lag ist voluminös und graulich-weiss von Farbe; diese letztere Eischaft allein theilt das letztbeschriebene Harz mit demjenigen, wels die Benzoësäure im Guajak begleitet.

Gegen rauchende Salpetersäure, in der oben beschriebenen Weise ine Abdampfschale gebracht, in welcher die alkoholische Lösung Harzes verdunstet worden war, verhielten sich die beschriebenen Harze gleich, bei Allen lief der Rand grün an.

Von den erstbeschriebenen Harzen unterscheidet sich das letztere nders auch noch dadurch, dass die ersten für sich erhitzt das beschriebene aromatisch riechende brenzliche Oel, welches an Luft zu Harz erhärtet und dann fast gleiche Eigenschaften mit Harze hat, woraus es hervorgegangen ist, liefern, dass aber das ere kaum eine Spur von Oel giebt, wenn es in gleicher Weise bei gleicher Temperatur behandelt wird.

Nach dieser Untersuchung würden in 100,0 Theilen Guajakharz nde Bestandtheile anzunehmen sein:

genthümliches Weichharz (Balsamharz), in Aether und Ammoniak löslich	18,7 Th.
genthümliches Weichharz (Balsamharz), in Aether leicht, in Ammoniak dagegen schwerlöslich	58,3 „
genthümliches nicht in Aether, aber in Ammoniak lösliches Hartharz	11,3 „
uren von Benzoësäure	
emdartige, wohl zufällige Beimischungen in Rindestücken, Holztheilchen und erdigen Beimischungen bestehend	11,7 „
	100,0 Th.

h. der Pharm. XXXIII. p. 269—277.)

---

die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle id ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte von Berzelius (Fortsetzung).

ie Bilifellinsäure bildet mit Basen Salze, die im Allgemeinen ralem Zustande in Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie ken bitter ganz so wie Galle, geben mit Wasser eine Lösung, Seifenwasser schäumt, und ähneln im Allgemeinen den fellin- Salzen, mit dem hauptsächlichen Unterschiede, dass sie in W. löslich sind, oder doch wenigstens viel leichter löslich, als Sie treibt Kohlensäure mit Brausen aus. Die Salze können er Auflösung durch andere Salze ausgefällt werden, welche sie n Lösungswasser austreiben; die alkalischen Salze werden durch he Carbonate oder Chlorüre ausgefällt, wenn diese darin aufverden, in Gestalt eines weichen extractähnlichen Magmas, von s Liquidum, wenn es hinreichend concentrirt ist, nichts aufgehält. Dass die Bilifellinsäure basische Salze bilden kann, zeigt

der Niederschlag, welcher beim Kochen mit Bleioxyd, oder beim Vermischen mit basischem essigsauren Bleioxyd entsteht, welcher auch in Alkohol löslich ist, und in dieser Lösung alkalisch auf Lakmus reagirt.

Die Bilifellinsäure wird aus ihrer Lösung in Wasser, so wie aus der Lösung ihrer Salze durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gefällt, in Form einer pflasterähnlichen Masse, die in dem sauren Wasser geknetet ein gestreiftes, seidenglänzendes Ansehen erhält, und welche sich nach dem Abgiessen der Mineralsäure in reinem W. wieder auflöst.

Essigsäure fällt sie dagegen nicht, und wird sie mit einem essigsaurem Salze vermischt und damit verdunstet, so geht die Essigsäure fort und man erhält ein bilifellinsaures Salz. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um aus einem Gemisch von bilifellinsauren, cholsauren, fellansauren, cholinsauren u. s. w., Salzen die Säuren der letzteren mit Essigsäure auszufällen und hernach die Bilifellinsäure mit Salzsäure abzuscheiden. Enthält dabei die Lösung mehr Bilin, als der Fellinsäure angehört, so werden durch die Essigsäure klebende Massen ausgefällt, welche Bilicholsäure, Bilicholinsäure u. s. w. sind, worauf Salzsäure eine neue klebende Masse abscheidet, die Bilifellinsäure ist.

3. Cholinsäure. Kommt in frischer Galle als Bilicholinsäure vor, aber in weit geringerer Menge, als die Fellinsäure. *Ihre Ausziehung* ist im Vorhergehenden angeführt worden. Sie wird bei der Behandlung mit Barytwasser zugleich mit fellinsaurem Baryt ungelöst erhalten, von welchem letzteren ihr Barytsalz dadurch geschieden wird, dass man den fellinsauren Baryt in Alkohol auflöst, welcher den cholinsauren Baryt ungelöst zurücklässt. Um aus diesem die Säure rein darzustellen, wird er direct mit Salzsäure zersetzt (kohlensaures Alkali lässt auch nach dem Kochen mit cholinsaurem Baryt die Cholinsäure in dem kohlensauren Baryt zurück), die abgeschiedene Säure mit ein wenig Aether behandelt, um sie von Talgsäure zu befreien, dann in kohlensaurem Alkali aufgelöst und aus dieser wieder durch Salzsäure ausgefällt.

Die Cholinsäure zeichnet sich vor den übrigen Säuren der Galle dadurch aus, dass sie sehr voluminös und halb durchscheinend niederfällt, und dass sie diesen Zustand behält, wie lange man sie auch in der Flüssigkeit lässt. Sie bildet nach dem Trocknen ein grobes, erdiges, etwas abfärbendes Pulver. Sie ist eigentlich farbenlos, färbt sich aber während der chemischen Behandlung leichter, als irgend eine der anderen Säuren. Sie ist geschmacklos, wenn nicht ein wenig von ihrem Pulver hinten in den Schlund gelangt, wo dann ein schwacher, aber deutlich bitterer Geschmack empfunden wird. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser und wird dabei gewöhnlich gelb oder, wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, braun. In kochendem W. ist sie viel weniger löslich als die Fellinsäure. Von Alkohol, auch wasserhaltigem, wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Aether löst sie höchst unbedeutend auf, das Ungelöste quillt darin zu einem halbflüssigen Magma auf, gleichwie die Cholsäure, aber es wird nicht kry-

llinisch, wie die Cholsäure, wie lange man es auch in dem Aether gen lässt. Wendet man grosse Quantitäten von Aether zu der Choäure an, so kann man sie zuletzt auflösen, mit Zurücklassung des ärbten, wozu aber mehrere Tausend Gewichtstheile Aether erfort werden. Bei der Abdestillirung des Aethers erhält man die Choäure in Gestalt einer dünnen, durchsichtigen, firnissähnlichen Haut, sich auf der Innenseite des Glases absetzt. Aber diese farblose re bekommt durch Behandlung mit Alkali oder Baryt bald wieder n Stich ins Gelbe.

Die Cholinsäure reagirt, auf feuchtes Lakmuspapier gelegt, sauer, vie auch ihre Lösung in Alkohol. Sie ist eine viel schwächere re, als die Fellinsäure; sie treibt jedoch Kohlensäure aus zweifach ensauren Salzen aus und löst sich in diesen auf, wobei von einer rbten Säure der färbende Theil grösstentheils ungelöst bleibt, wenn Säure im Ueberschusse vorhanden ist. Ihre Verbindungen mit Alen schmecken bitter, aber schwächer wie die der Fellinsäure, sie imen in ihrer Lösung in Wasser wie diese, werden ausgefällt, man darin kohlensaure Salze oder andere Salze von Alkalien st, und trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen Massen ein. ensäure, im raschen Strome in ihre Auflösung geleitet, fällt zweicholinsaures Alkali, und das Ammoniaksalz bleibt auch bei freier Verdunstung als Bicholinat zurück, welches in Wasser weiss schleimig wird. Cholinsaures Kali oder Natron, völlig gesättigt freiwillig verdunstet, lösen sich auch nicht vollständig in Wasser r auf, aber diess rührt davon her, dass das Alkali während der nstung ein wenig Kohlensäure aufnimmt.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

genthümlichkeit des Runkelrübenzuckers. Als eine solche ar die einzige bemerkenswerthe führt Geisler die auffallend grosse g desselben zum Krystallisiren aus concentrirten Lösungen an, welche eitung der Syrupe unangenehm sei und ihn zu Darstellung von Gerker ganz ungeeignet mache. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 159.)

rn im Typhus, nach Aldridge. Bekanntlich kommt im Typhus ein er Urin vor, nämlich 1) blass, durchsichtig, von mittl. spec. Gewicht, rmal; 2) dunkel, klar, von hohem spec. Gew., neutral; 3) dunkel, Kälte trübe, sauer, reichlich harns. Salze absetzend. Man betrachtet ich schlechthin die beiden ersten Arten als schlechte Zeichen, die er als kritisch. Bei genauerer Untersuchung aber findet sich, dass i Arten wesentlich dieselbe Menge harnsaure Salze enthalten und dass, en von der in No. 2 durch die Concentration abweichenden Farbe, der ied nur darin liegt, dass 1 und 2 alkalischer sind, als 3, daher auch bsatz von harns. Salzen bilden können. Diese Alkalinität des Urins mit dem Typhus selbst nichts zu thun, sondern hängt von einer tion mit Nierenleiden ab (wie denn auch die sogenannte *phosphatic*

diathesis fast stets auf eine chronische *Nephritis*, in welcher der Harn allemal alkalisch wird, zurückzuführen ist). Nur in sofern sind 1 u. 2 schlechte Zeichen und 3 kann als gutes gelten, weil die Bildung eines Sediments das Aufhören der Alkalinität und also auch der dieselbe bedingenden Complication anzeigt. (*Dubl. Journ. XXIII. p. 70 ff.*).

Bird, über den Harn. Golding Bird hat eine Abhandlung *on urinary deposits* in der Lond. med. Gaz. P. V. Vol. I. p. 677. 727. 761 begonnen, welche sehr wenig Neues darbietet, sich aber besonders bestrebt zu zeigen, dass Liebig's Ansichten über Harnsecretion (und im Allg. über physiolog. Chem.) einestheils meist älteren Ursprungs und z. B. von Prout grossentheils schon deutlich ausgesprochen, anderntheils aber in Widerspruch mit seinen eignen und Becquerel's Erfahrungsresultaten seien. Man finde z. B. nach Becquerel (*semiotique des urines, Paris* 1841*), dass das Verhältniss der Harnsäure in Chlorose und überhaupt Krankheiten mit verminderter Oxydation sich vermindert, dagegen in Phthisen und Fiebern vermehrt, während nach Liebig's Ansichten das Gegentheil Statt finden solle; Becquerel fand nämlich:

	Harnsäure.	Harnstoff in 24 St.	Verhältniss.
Normal	8,1	255,0	1 : 30,37
Chlorose	1,8—6,0	77,5—172,0	1 : 43—29
Lungenemphysem	4,9	172,0	1 : 35,1
Phthisis, zweites Stad.	9,1	66,7	1 : 7,3
dito kurz vor dem Tode	9,8	29,4	1 : 3
Herzkrankheit mit Gelbsucht	9,82	73,3	1 : 7,6
Leberentzündung „	11,18	61,6	1 : 5,6
Gelbsucht	17,75	285,6	1 : 16,1
Milchfieber	19,0	133,0	1 : 7,5

Spec. Gewicht des Morgen- und Abend-Urins, nach Bird:

Abendurin.	Morgenurin.	
1,021	1,029	Blutspucken
1,005	1,015	Hysterie
1,011	1,006	Hämaturie
1,020	1,012	Gicht
1,012	1,011	Hämatemesis
1,016	1,011	Bronchoraea
1,020	1,020	Dyspepsie
1,025	1,019	Oxalurie
1,023	1,021	Normal
1,020	1,018	Normal

(*Lond. med. Gaz. Part. V. Vol. I. p. 677 ff.*)

* Eine sehr wichtige Schrift, die zu umfänglich ist, um von uns berücksichtigt werden zu können. Die Resultate finden sich auch im zweiten Bande von Simons med. Chemie fast sämmtlich.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

Mai 1843. № 21.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

HALT. Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und wichtigsten Zersetzungsproducte, von BERZELIUS (Beschluss). — Ueber schwefelte Unterschwefelsäure von LANGLOIS, von BAUMANN. — Beiur Lehre vom spec. Gew. des Harns, von FR. SIMON.

. MITTH. Untersuchung eines bei Bereitung des *Extr. Card. Benedict.* ten Absatzes, von GEISELER. — Milch in Zinkgefässen. — *Tinct. Rhei* — Benzoësäuregehalt der *Benzoë* von Siam. — Die Krystallisation des iakbrechweinsteins.

die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle d ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von BERZEUS (Beschluss).

t Erden und Metalloxyden bildet die Cholinsäure Verbindungen, sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind. Sie sind halbdurchscheinend, und kleben niemals zusammen, wie die ren Salze. Das Barytsalz fällt flockig nieder; die Flüssighält eine Spur cholinsauren Baryt gelöst, wird aber nicht durch sser gefällt. Die Salze der Kalkerde und Talkerde ı sich eben so. Das Thonerdesalz ist ein halb gelatinör voluminöser Niederschlag. Das Zirkonerdesalz scheint zu sein, weil Chlorzirkonium nicht durch cholinsaures Alkali wird. Die Salze von Manganoxydul und Zinkoxydul sich ganz so, wie das Talkerdesalz. Das Bleioxydsalz ockiger, in Alkohol nicht löslicher Niederschlag. Das Kurdsalz ist ein blassgrüner, halb durchscheinender Nieder- Das Quecksilberoxydsalz scheint in Wasser löslich zu il Quecksilberchlorid nicht durch cholinsaures Kali gefällt as Silberoxydsalz ist ein flockiger, weisser, in W. nicht öslicher Niederschlag.

Bilicholinsäure ist der Bilifellinsäure ähnlich, aber sie löst ohne Ueberschuss an Bilin oder ohne die Gegenwart von äure in Wasser. Sie bildet sich leicht künstlich, wenn man

Bilin mit einer Lösung von cholinsaurem Alkali vermischt, und dann das Gemisch mit Salzsäure ausfällt. Den äusseren Verhältnissen nach ähnelt sie der Bilifellinsäure; aber die künstliche wird durch Wasser zersetzt, welches wenigstens eine Portion von dem Bilin daraus auszieht. Sie bildet mit Bleioxyd ein basisches pflasterähnliches, in Alkohol unlösliches oder wenig lösliches Salz. In Barytwasser ist sie leicht löslich.

Die Cholinsäure wird bei kochender Digerirung mit Salzsäure von 1,13 in Dyslysin verwandelt, welches in Betreff seiner Eigenschaften dem von der Fellinsäure ähnlich ist, aber durch Behandlung mit Kalihydrat und Alkohol wieder aus dem indifferenten Zustande zurückkehrt und dabei Cholinsäure und eine kleine Portion Fellinsäure liefert.

4. **Biliverdin.** Die Ochsengalle enthält einen grünfärbenden Stoff, welcher aus seiner Lösung in Alkohol sowohl durch Barytwasser, als auch durch Chlorbaryum gefällt wird. Sammelt man den grünen Niederschlag, so lange er rein dunkelgrün ist, und ehe er sich mit dem gelben Niederschlage zu mischen anfängt, zersetzt ihn mit Salzsäure und zieht die Talgsäure mit kleinen Portionen Aether aus, der jedoch immer grün wird, so erhält man eine grüne Substanz, die sich in allen Beziehungen wie Blattgrün verhält. B. erwähnt hier die von ihm bei Untersuchung eines menschlichen Gallensteins erhaltenen Resultate.

Wasser zog eine geringe Menge Bilifulvin aus, und Salzsäure fällte aus dieser Lösung eine unreine Bilifulvinsäure. Ammoniak zog eine kleine Menge von den bitteren Säuren der Galle und etwas rückständiges Bilifulvin aus. Alkohol färbte sich damit gelblich und setzte bei seiner freiwilligen Verdunstung fette Säuren ab; aber jedes von diesen Lösungsmitteln löste sehr wenig auf. Mit kaustischem Kali gab es in der Kälte eine gelbe Flüssigkeit, die beim Kochen grün, bis gelblich dunkelgrün wurde. Die Lösung wurde abfiltrirt und der Rückstand mit neuem Kali behandelt, welches noch mehrere Male grüne Auflösungen gab. Diese filtrirten Lösungen wurden genau mit so vieler Salzsäure vermischt, als zur Fällung erforderlich war. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum genommen, worauf er als eine dunkelgrüne Masse zurückblieb, während eine gelbe Flüssigkeit durchging. Die durchgegangene Lösung wurde durch Salpetersäure roth, welche Farbe sich allmälig in Blassgelb verwandelte, ohne die Farbenveränderungen von Blau und Grün, welche gewöhnlich Statt finden, durchzugehen.

Die auf dem Filtrum zurück gebliebene Masse wurde mit Salzsäure von 1,13 behandelt, von der sich ein Theil mit schön grüner Farbe auflöste; das Ungelöste war dunkelbraun. Als aber die Säure davon abgetropft worden war und es sich eine Weile in Berührung mit Luft befunden hatte, wurde es wieder dunkelgrün, und Salzsäure nahm aufs Neue das Grüne wieder weg, was mehrere Male wiederholt werden konnte. Diese grüne Säure wurde mit vielem Wasser verdünnt und filtrirt, wobei eine schön blattgrüne Masse auf dem Fil-

zurück blieb, und eine blassere grüne Flüssigkeit durchging, he durch eingelegten Marmor ein wenig mehr von dem Grün ab- d, und schön blau wurde, ganz so, wie es mit Blattgrün in der en Modification Statt findet. Wurde die Auflösung in Kali mit salz in einer gewissen grösseren Proportion vermischt und die trübe Flüssigkeit filtrirt, so blieb eine Kaliverbindung von Blatt- der ersten Modification auf dem Filtrum. Beim völligen Sätti- der durchgegangenen Flüssigkeit mit Kochsalz schied sich die erbindung der zweiten Modification ab. Das Durchgegangene ioch gelbgrün.

Das mit Wasser aus der Salzsäure gefällte Grüne verhielt sich kohol, Aether, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Alka- anz so, wie Blattgrün der ersten Modification, und das, was durch Wasser gefällt worden war, aber durch kohlensauren Kalk fiel, ganz so, wie das Blattgrün der zweiten Modification. Und der Niederschlag mit Salzsäure aus der Lösung in Kali mit Al- ausgekocht wurde, so blieb ein dunkelgrünes Pulver zurück, s Alkohol, worin es schwerlöslich war, noch grün und Salz- gelb färbte, und welches sich also wie Blattgrün der dritten ation verhielt. Bei dem aus dem Gallenstein erhaltenen Grün sich jedoch der Unterschied, dass es mit Salpetersäure eine Flüssigkeit bildete, was mit dem aus Ochsengalle abgeschiede- iverdin nicht Statt findet. Alle drei aus dem Gallensteine er- n Modificationen gaben mit Salpetersäure eine rothe Flüssig- Hierdurch betrachtet B. es als dargelegt, dass Biliverdin und in wirklich idendische Körper sind, und ein Product der Meta- se des eigentlichen Farbstoffs der Galle, der während der Ana- tamorphosirt wird, ist. Dieser Farbstoff verdient einen eigen- en Namen, man kann ihn Cholepyrrhin (von $\chi o \lambda \eta$, Galle, $\dot{\rho} \dot{o} \varsigma$, brandgelb nennen).

bleibt noch übrig, die Natur des Cholepyrrhins in unverän- Zustande zu bestimmen, so wie auch die Producte zu unter- welche sich bei seiner Metamorphose ausser dem Biliverdin

Bilifulvin. Eine geringe Menge von diesem Körper folgt andtheilen der Galle, welche von wasserfreiem Alkohol auf- erden. Grösstentheils bleibt er in dem ungelösten Rückstande Wird dieser mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, welcher sam durchgeht, und hat er dabei Gelegenheit, Feuchtigkeit Luft anzuziehen, so löst sich mehr Bilifulvin auf, welches Trübung in der durchgegangenen Flüssigkeit veranlasst, und davon auf diese Weise, wenn das Waschen lange fortge- d, eine nicht unbedeutende Portion sammeln. Man erhält r durch Behandlung des ungelösten Rückstandes mit warmem von 0,84; der Alkohol wird dann wieder abgedunstet, die liebene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zer- gelbe filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet, der

Rückstand in der möglichst kleinsten Menge Wasser aufgelöst, und die klare Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, welcher blassgelb und leicht ist und schwierig zu Boden sinkt. Die Lösung ist noch gelb, aber diese Farbe rührt hauptsächlich von dem in Alkohol löslichen extractiven Stoffe her, welcher den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches analog ist.

Das auf einem Filtrum gesammelte und darauf gewaschene Bilifulvin backt während des Trocknens zusammen und wird glänzend brandgelb. Es ist in W. leicht löslich und bleibt nach dessen Verdunstung in Gestalt einer tief rothgelben, durchscheinenden, harten Masse zurück, die zuletzt Risse bekommt und sich vom Glase ablöst. In fester Gestalt erregt es auf der Zunge ein stechendes Gefühl ohne bestimmten Geschmack, in aufgelöstem Zustande hat es keinen Geschmack. Es röthet feuchtes Lakmuspapier, auch in Auflösung, wiewohl dann nur schwach. Auf einem Platinbleche erhitzt bläht es sich auf, riecht thierisch und lässt eine Asche von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk zurück. Es ist also ein saures Salz, welches Natron und Kalk mit einer Säure verbunden enthält. — Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Alkohol, wird von Alkohol um so mehr aufgelöst, je wasserhaltiger es ist. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

Wird seine Lösung in W. mit Salpetersäure vermischt, so trübt sie sich, indem sich darin ein heller, leichter, lockerer Niederschlag bildet, der gesammelt blassgelb ist, und diese Farbe auch beim Trocknen behält. Er ist dann pulverförmig. Dieses Pulver ist die Säure des Salzes und kann nun Bilifulvinsäure genannt werden. Mit Natron und auch mit Ammoniak bildet sie Bilifulvin. Sie ist unlöslich in W. und in Alkohol und röthet stark ein befeuchtetes Lakmuspapier. Die Barytverbindung, gefällt mit Bilifulvin, so wie diess direct aus der Galle bereitet wird, fällt pulverförmig und blassgelb nieder, ist etwas in W. löslich, unlöslich in Alkohol. Kohlensaures Alkali zieht daraus die Säure aus, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt. Das Kalksalz ist löslich in W. Das Thonerdesalz ist ein schmutzig gelber Niederschlag. Das Zirkonerdesalz bleibt aufgelöst. Das Manganoxydulsalz ist löslich, fällt aber auf Zusatz von ein wenig Ammoniak blassgelb und voluminös nieder, und wird in der Luft braun. Das Zinkoxydsalz ist ein voluminöser gelber Niederschlag. Das Kupferoxydsalz ist ein schmutzig blassgrüner Niederschlag. Der Niederschlag von Bilifulvin mit essigsaurem Bleioxyd ist blassgelb, die darüber stehende Flüssigkeit farbenlos. Da Schwefelwasserstoff daraus das Bilifulvin wieder herstellt, so ist es klar, dass der Niederschlag sowohl aus Natron, als auch aus Bleioxyd besteht, und dass das saure Natronsalz dabei von dem Bleioxyd geschieden wird. Der Niederschlag kann auch mit kohlensaurem Natron zersetzt und darauf die Säure aus der Lösung gefällt werden. Quecksilberchlorid wird nicht durch Bilifulvin gefällt, aber die Flüssigkeit wird gelb. Die Silberoxyd-Verbindung ist

inös und blassgelb, wird aber allmälig tiefer gefärbt, bis in

). Aufgelöster Gallenschleim. Wird der Gallenschleim ssigsäure coagulirt, so sieht der Niederschlag gelb aus, aber er beim Trocknen durch Biliverdin grün. Er enthält Essigsäure; len glückt es, durch Vermischung des noch feuchten Niederschlags inem richtig getroffenen Zusatze von Kalihydrat einen Schleim zubringen, der sich in dicken Fäden aufheben lässt; gewöhnlich r durchscheinend und schleimig, aber gelatinös oder kurz. Der Alkohol gefällte Schleim ist zuweilen schneeweiss, zuweilen gelblich. Unter Alkohol lässt er sich sehr lange unverändert iren. Mit kaustischem Kali wird er durchscheinend und gelatihleimig. So, wie er mit eingetrockneter Galle zurückbleibt, ist h dem Ausziehen mit Alkohol und dann mit W. schleimig grünund wird beim Trocknen schwarz. Der mit Alkohol gefällte n wird beim Trocknen gelb und durchscheinend. Von verdünnli wird er bis zu einem gewissen Grade aufgelöst und aus dieung durch Säuren in durchscheinenden, gelatinösen Klumpen gefällt. MELIN hat den Gallenschleim mit W. und mit Alkohol gekocht, raus auf diese Weise verschiedene Stoffe ausgezogen, die er tandtheile der Galle betrachtete. Sie sind offenbar nichts anals Producte der Metamorphose.

r Gallenschleim hat einen kräftig katalytischen Einfluss auf die Bestandtheile der Galle, und veranlasst in dieser schnell eine rung, die sich hauptsächlich durch eine ammoniakalische Fäulerkennen giebt. Nachdem er durch Alkohol abgeschieden workann die Lösung der Galle in W. lange Zeit aufbewahrt werhne in eine Art von schnell fortschreitender Veränderung zu

Cholsäure. Diese Säure scheint vorzugsweise bei der amlischen Fäulniss in Menge gebildet zu werden, und ist dann luss der reichlichste Bestandtheil der Galle. Es wurde oben t, wie sie aus Aether krystallisirt erhalten wird. Sie ist ann noch nicht rein, sie lässt sich aber reinigen, wenn man rer 250fachen Gewichtsmenge kochenden W. auflöst, woraus Erkalten in glänzenden Krystallschuppen anschiesst, die sich Filtrum so zusammen legen, dass sie nach dem Trocknen ein es Blatt von Krystallschuppen bilden. Aus der Mutterlauge ch weitere Verdunstung noch mehr erhalten, ungefähr $^1/_3$ so bei dem ersten Anschiessen. Sie besitzt wenig Geschmack, einer Weile süsslich bitter wird. Sie schmilzt nicht in ko-W. 1000 Theile kaltes W. von + 18° lösen 1,1 Th. und . kochendes W. lösen 4,537 Th. Cholsäure auf, wovon $^3/_4$ kalten wieder auskrystallisiren. Die Lösung der reinen Säure m Erkalten nicht trübe, aber die der weniger reinen wird lchig, wenn die Temperatur einige Grade unter den Kochkt, aber die daraus anschiessenden Krystalle sind rein. Sie leicht in Alkohol und schiesst aus wasserfreiem Alkohol in

Gruppen von kleinen Prismen an. Wasserhaltiger Alkohol setzt sie bei der freiwilligen Verdunstung als ein halbflüssiges, farbloses Magma ab, welches bald Warzen von zusammengewachsenen Prismen bildet. In Aether ist sie nur in geringem Grade löslich, das Ungelöste bildet ein Magma, welches sich in wasserhaltigem Aether nach längerer oder kürzerer Zeit, gewöhnlich innerhalb weniger Tage, in eine voluminösere Masse von weissen Krystallblättern verwandelt. Enthielt sie Cholinsäure eingemischt, so bleibt diese dabei in Gestalt eines Magmas übrig.

Die Cholsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze, die sich auszeichnen durch einen süsslichen und hintennach bitteren Geschmack, in welchem das Bittere weit stärker ist, als das Süsse, welches unbedeutend bemerkt wird. Sie schäumen nicht und werden aus ihrer concentrirten Lösung nicht durch caustisches oder kohlensaures Alkali und nicht durch Kochsalz gefällt. Diese Säure wird durch Essigsäure und andere stärkere Säuren gefällt. Sie fällt wie die Fellinsäure nieder, aber sie verwandelt sich in einigen Stunden in ein feines Krystallmehl. Sie giebt mit Alkalien neutrale und zweifach cholsaure Verbindungen. Die letzteren sind schwerlöslich, pulverförmig. Cholsaures Natron, in der Wärme verdunstet, schiesst in einer Masse von feinen Krystallen an, und bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden, gummiähnlichen Masse, die *Risse* bekommt. Das Ammoniaksalz lässt bei der freiwilligen Verdunstung eine durchscheinende, gesprungene Masse zurück, die einem grossen Theile nach in W. unlöslich ist, Kohlensäuregas fällt das Aufgelöste und das Ausgefällte ist zweifach cholsaures Ammoniak. Das Barytsalz schiesst in feinen Krystallen an, sowohl bei der Verdunstung in der Kälte als in der Wärme. Es ist löslich in Alkohol und schiesst daraus bei freiwilliger Verdunstung an dem Rande der Flüssigkeit in einem Ringe von feinen weissen Nadeln an. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung in W., so fällt daraus anfangs ein wenig kohlensaurer Baryt und nach einer Weile gelatinirt die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gelée, die zweifach cholsaurer Baryt ist. Zerrührt, auf ein Filtrum genommen und gewaschen, lässt er sich in Alkohol lösen, und die Lösung setzt ihn bei freiwilliger Verdunstung in feinen Krystallen ab. Aus der Alkohollösung wird der Barytgehalt durch Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol enthält dann freie Säure, die daraus bei freiwilliger Verdunstung anschiesst. Um den ganzen Barytgehalt auszufällen, muss der Alkohol wenig wasserhaltig sein. Die Verbindungen der Cholsäure mit Kalkerde und Talkerde sind in W. löslich. Die Salze von Thonerde und Zirkonerde geben mit cholsaurem Natron weisse voluminöse Niederschläge, der erstere in W. unlöslich, der letztere darin etwas löslich. Die Salze von Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd geben voluminöse Fällungen, die sich lange wieder auflösen, bevor sie permanent werden, und von diesen ist die Manganverbindung am löslichsten. Cholsaures Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd sind sämmtlich sehr löslich in Wasser.

Mit Bilin bildet die Cholsäure eine Bilicholsäure, welche den hin beschriebenen sehr ähnlich, aber in Wasser nicht löslich ist. künstlich bereitete ist in W. auf die Weise löslich, dass sich ein ig Bilin löst und die abgeschiedene Cholsäure die Lösung milchig bt. Durch Kochen mit Salzsäure von 1,13 wird die Cholsäure in lysin verwandelt. Aber dieses giebt bei der Behandlungmit Alko- und Kalihydrat keine Cholsäure wieder, sondern Fellinsäure, ver- cht mit ein wenig Cholinsäure.

8. Fellansäure. Diese Säure wird aus aller Galle erhalten. befindet sich in der Aetherlösung, woraus sich die Cholsäure in stallen abgesetzt hat, neben Fellinsäure, von der sie dadurch ab- hieden wird, dass die Fellansäure ein nach allen Verhältnissen in lösliches Barytsalz giebt. Man verdunstet die Lösung in Baryt- ser, bis sie einzutrocknen anfängt, und giesst die concentrirte sigkeit von dem fellinsauren Salze ab, oder man trocknet alles ein und behandelt den Rückstand mit sehr wenig W.; das Ba- lz wird mit Alkali ausgefällt, filtrirt und die Säure mit Salzsäure schieden. Sie ist der Fellinsäure ganz ähnlich und bleibt auch dem Trocknen erdig und abfärbend. Backt die ausgeschiedene e beim Trocknen mehr oder weniger zusammen, so enthält sie haltige Säuren, von denen sie durch Aether gereinigt werden muss, lie Weise, dass man die Säure in möglichst wenigem Aether löst die Lösung von dem ungelösten Magma abgiesst, was nach der sung in Alkali und Ausfällung durch Salzsäure einer Wiederho- bedürfen kann, vorzüglich, wenn es mit Cholsäure vermischt ist, Uebergang zur Krystallisation abgewartet werden muss, bevor ætherlösung abgesetzt wird. Sie schmeckt bitter wie Fellinsäure, lzt in kochendem W., welches ein wenig davon auflöst und beim ten trübe wird. Sie löst sich leicht in Alkohol und ziemlich tend in Aether.

Sie bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche S., n der Kälte oder Wärme verdunstet, gesprungene, durchschei- , gummiähnliche Massen zurücklassen, die einen bitteren Galle- mack haben, in Auflösung wie Seifenwasser schäumen, und aus Auflösung durch kohlensaure und kaustische Alkalien, so wie durch alkalische Chlorüre, ganz so wie die fellinsauren Salze, t werden.

Das Barytsalz trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, e sich in der Mitte in Gestalt eines runden Knollens erhebt, ist in W. und in Alkohol nach allen Verhältnissen. Vermuthet larin einen Gehalt von Fellinsäure, so kann diese leicht durch Strom von Kohlensäuregas abgeschieden werden, wobei sich ein a bildet, welches zweifach fellinsauren und zweifach fellansau- aryt enthält, wobei die Fellinsäure ganz ausgeschieden wird. ellansaure Salz lässt sich auf diese Weise grösstentheils zer-

Dieses zweifach fellansaure Salz wird auch gebildet, wenn ie Fellansäure mit Barytwasser behandelt; aber es unterscheidet on dem im Ansehen ähnlichen fellinsauren Baryt dadurch, dass

das zweifach fellansaure Salz sich allmälig ganz auflöst, während das fellinsaure Salz halbflüssig ungelöst bleibt. Der fellansaure Baryt zeigt eine Sonderbarkeit, welche B. nicht recht erklären kann. Ungeachtet er in W. löslich ist, so wird doch essigsaurer Baryt und auch etwas Chlorbarium durch fellansaures Alkali gefällt, wenn man dieses in die Lösung tropft. Der N. ist eine milchige Masse, die schwierig niedersinkt. Er entsteht auch, wenn man fellansauren Baryt in Barytsalze tropft. Da er in essigsaurem Baryt reichlicher entsteht als in Chlorbarium, so kann er die Bildung von verschiedenen schwerlöslichen Doppelsalzen ausweisen. Der fellansaure Baryt wird durch eine, nicht zu starke Lösung von Kochsalz nicht gefällt. Das Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz. Mit Thonerde wird ein voluminöser weisser Niederschlag erhalten; ein ähnlicher entsteht mit Zirkonerde, aber dieser ist etwas in Wasser löslich. Die Manganoxydulverbindung ist etwas in W. löslich, flockig, voluminös, wird aber nicht klebend und zusammengehend, wie die der Fellinsäure. Das Zinksalz ist eine voluminöse, wenig lösliche Verbindung. Mit Bleioxyd giebt die Fellansäure ein lösliches Salz, ähnlich dem der Baryterde, aber der Niederschlag mit basischem essigsaurem Bleioxyd im Ueberschusse ist voluminös, nicht zusammenbackend und nicht löslich in W. Mit Kupferoxyd wird ein voluminöser graugrüner N. erhalten. Mit Quecksilberchlorid giebt fellansaures Alkali eine geringe Opalisirung, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, voluminösen, in W. unlöslichen Niederschlag.

Im Allgemeinen unterscheiden sich die fellansauren Niederschläge von den fellinsauren dadurch, dass sie nicht zusammenbacken oder pflasterähnlich werden, aber sie sind, gleichwie die der Fellinsäure, in Alkohol löslich. Die Fellansäure bildet eine Bilifellansäure, und mit Salzsäure ein Dyslysin, welches B. nicht genauer untersucht hat.

Mehrere von den Eigenschaften, welche B. in seinem Lehrbuche der Chemie der Fellansäure zugeschrieben hat, gehören der Chols. an.

9. Cholansäure. Kommt in der *Bilis bubula spissata* vor. In ihrem völlig reinen Zustande bildet sie ein weisses, lockeres und leichtes Pulver, welches abfärbt, schmeckt anfänglich nicht, aber hintennach schwach bitter, löst sich wenig in kochendem W., welches jedoch beim Erkalten sich milchig trübt. Sie löst sich leicht in Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung als eine durchscheinende Masse zurück. Sie löst sich wenig in Aether und backt darin nicht zusammen. Mit Alkalien bildet sie Salze, welche bitter schmecken zu gummiähnlichen Massen eintrocknen. Ein gewisser Ueberschuss an Alkali fällt sie aus der Lösung aus. In offener Luft freiwillig verdunstet, lösen sie sich nicht völlig in W. wieder auf, weil die Kohlensäure ein unlösliches zweifach cholansaures Salz bildet. Das Ammoniaksalz lässt beim Kochen ein pulverförmiges Bicholanat fallen, wodurch sich diese Säure von den übrigen scheiden lässt, vorzüglich wenn diese sich im Zustande von mit Bilin gepaarten Säuren befinden. Nach der freiwilligen Verdunstung bis zur Trockne bleibt es als eine durchscheinende Masse zurück, welche durch Wasser weiss wird ohne

elöst zu werden. Aus den Kali- und Natronsalzen können durch n Strom von Kohlensäuregas Bicholanate ausgefällt werden. Das ytsalz ist im neutralen Zustande ein flockiger, in W. ein wenig cher Niederschlag; mit überschüssigem Baryt wird ein pulverför- r Niederschlag gebildet, der unlöslich ist in W. und in Alkohol. l dieser in W. mit Kohlensäuregas behandelt, so löst der Alkohol Bicholanat auf, welches bei freiwilliger Verdunstung als eine weisse, mmengewachsene Masse zurückbleibt, die Merkmale von krystalli- ier Textur zeigt. Das Kalksalz fällt flockig nieder, sintert bald zusammen. Mit Kalkwasser quillt sie zu einem voluminö- flockigen basischen Salze auf. Mit Thonerde wird ein flocki- unlöslicher, mit Zirkonerde ein flockiger, nicht ganz unlösli- Niederschlag gebildet. Die Verbindungen mit Bleioxyd sind l der Baryterde ähnlich, und mit Manganoxydul, Zinkoxyd, feroxyd und Silberoxyd werden flockige Niederschläge er- n. Die Lösung von Quecksilberchlorid wird durch cholansaures l schwach milchig getrübt. Mit Salzsäure bildet die Cholansäure yslysin, welches nicht genauer untersucht wurde. *(Annal. der n. und Pharm. XLIII. p. 36—67.)*

---

r die geschwefelte Unterschwefelsäure von Langlois, on Baumann.

Der Verf. versuchte zunächst andere Darstellungsmethoden dieser Säure aufzufinden, und zwar vor allen Dingen, dieselbe aus schwefelsäure unter Zusatz von Schwefel darzustellen. Zu die- nde wurde auf die bekannte Weise unterschwefelsaures Mangan- l bereitet, dieses mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch chwefelsaures Natron gebildet und kohlensaures Manganoxydul chieden wurde. Die von letzterem abfiltrirte Auflösung des un- wefelsauren Natrons wurde hierauf mit Schwefelblumen digerirt. einer Stunde erfolgte die, von Langlois als charakteristisch hnete, gelbe Färbung der Flüssigkeit und nach einigen Stun- ar die Bildung des Salzes vollendet. Die Auflösung desselben lt sich gegen Reagentien genau, wie Langlois angegeben hat. so verhält sich das krystallisirte Salz beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre. — Nach angestellten Versuchen scheint ss man mit Vortheil nebst dem kohlensauren Alkali zugleich ein felakali anwenden kann, indem man in eine Auflösung dessel- raunsteins suspendirt und nun schweflige Säure hineinleitet. s wurde auch versucht, die Säure auf die vorhin angeführte Art den und direct mit einer alkalischen Erde zu verbinden. Zu Zwecke wurde gleichfalls unterschwefelsaures Manganoxydul t und dieses durch Kochen mit gepulverter Kreide zersetzt. Um rsetzung vollkommen zu bewirken, wurde eine geringe Menge drat hinzugefügt. Die Lösung des gebildeten unterschwefelsau-

ren Kalks wurde gleichfalls mit Schwefel digerirt. Die Bildung des reinen Salzes erfolgte auch hier; nur ging die Operation langsamer von Statten, auch bemerkte B. die gelbe Färbung der Flüssigkeit nicht. Nach zweitägiger Digestion wurde die Flüssigkeit geprüft und durch die geeigneten Reagentien die neue Säure erkannt. Zugleich war aber auch hier schwefelsaurer Kalk gebildet worden, welcher sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Nadeln ausschied und durch Reagentien als solcher nachgewiesen wurde. In der Mutterlauge blieb der geschwefelte unterschwefelsaure Kalk zurück. Dieser wurde durch gelindes Abdampfen der Flüssigkeit als weisse krystallinische, leicht feucht werdende Masse erhalten. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, gab dieselbe schweflige Säure aus, Schwefel wurde sublimirt und es blieb ein Rückstand von schwefelsaurem Kalk. Auch die Reactionen auf nassem Wege liessen das Salz als $CaO + S_3O_5$ erkennen.

Der Verf. hat nun auch versucht, die Zusammensetzung der Säure aus der Umwandlung derselben in Schwefelsäure zu bestimmen. Die Sättigungscapacität der geschwefelten Unterschwefelsäure ist $^1/_3$ der Sättigungscapacität der in der Säure hypothetisch enthaltenen Schwefelsäure. Es muss folglich, wenn durch Oxydationsmittel der Schwefel in Schwefels. verwandelt wird, die Menge der gebildeten Schwefelsäure sich zur Basis verhalten, wie 3 : 1, wenn dieses Verhältniss in den neutralen schwefelsauren Salzen wie 1 : 1 angenommen wird. Die neue Säure theilt mit den anderen Säuren des Schwefels, welche weniger Sauerstoff enthalten, als die Schwefelsäure, die Eigenschaft, durch Kochen mit Salpetersäure in Schwefelsäure umgewandelt zu werden. Zu diesem Versuche schien das Kalksalz sehr geeignet. Nachdem eine gewisse Menge desselben mit Salpeters. so lange gekocht worden, bis keine Entwickelung von salpetriger Säure mehr zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile abgewogen, mit W. verdünnt und die eine, zuvor mit Ammoniak neutralisirte Hälfte mit Oxalsäure und oxalsaurem Kali versetzt, wodurch der Kalk gefällt wurde. Aus der andern Hälfte der Flüssigkeit, welcher zur Abstumpfung der Säure gleichfalls etwas Ammoniak hinzugefügt worden, wurde mittels salpetersauren Baryts die Schwefelsäure bestimmt. Aus diesen Niederschlägen wurde der Kalk und die Schwefelsäure berechnet. Auf 1 Atom Kalk mussten nun 3 Atome Schwefelsäure kommen, und dieses war in der That der Fall*. *(Arch. d. Ph. XXXIII. p. 286—292.)*

Beiträge zur Lehre vom spec. Gewichte des Harns, von Fr. Simon.

Es ist allgemein anerkannt, dass es sehr wünschenswerth wäre, wenn man aus dem spec. Gewichte des Harns einen sichern Schluss

---

* Warum sind die Resultate nicht mitgetheilt? D. Red.

f die Gesammtmasse der festen Bestandtheile darin machen könnte, n würde dadurch ein grosses Erleichterungsmittel für das Studium s Harns gewinnen. In der That haben auch bereits Becquerel im lgemeinen, Henry in specieller Beziehung auf diabetischen Harn .bellen mitgetheilt, welche aber schon untereinander sehr abweichen, lem eine Zunahme des spec. Gew. um 0,001 bei Becquerel einer nahme von 1,6, bei Henry von 2,5 pro Mille fester Bestandtheile Harne entspricht; ja nach Lehmann's Resultaten scheint es, als das Wachsen zuweilen noch stärker wäre. Wenn es also überpt möglich ist, in dieser Beziehung zu brauchbaren Tabellen zu angen — wogegen freilich der Umstand *a priori* spricht, dass spec. Gew. des Harns ein Resultat aus den sehr verschiedenen c. Gewichten verschiedener Bestandtheile ist und also eigentlich n so wenig einen sichern Aufschluss über die ganze Menge fester tandtheile geben kann, wie z. B. das spec. Gew. des Bieres, — beruhen doch jedenfalls die vorhandenen auf zu wenigen Versuchen.

Verf. giebt hier einen Beitrag von 64 Bestimmungen des spec. richt in sehr verschiedenen Fällen. Er war dabei bemüht, alle der verschiedenen Temp. des Harns, der Veränderung des Harns n Verdampfen, der hygroskopischen Eigenschaft des Harnrückstan- u. s. w. hervorgehenden Fehler möglichst zu vermeiden. Er ver- t bei dergl. Bestimmungen auf folgende Weise: Der Harn wird frisch als möglich in einem genauen, vorher geprüften 500 Gran gewogen und zwar bei 15° R. Zum Verdampfen bedient man ganz kleiner dünner Porzellanschalen, die 6 bis 7 Grammen wiederen Rand abgeschliffen ist und mit einer abgeschliffenen Glas- e bedeckt werden kann. Nachdem das Schälchen mit der Glas- e gewogen worden, wird eine geringe Menge Harn hinein gethan, 0,7 bis 1,5 gr. und mit aufgelegter Glasplatte gewogen. Ist die ge des Harns auf diese Weise bestimmt, so verdampft man ihn Wasserbade nahe zur Trockne, und bringt das Schälchen unter die umpe über Schwefelsäure zum Austrocknen; nach 36 bis 48 St. er Rückstand vollständig trocken. Die Schale wird nun unter der umpe vorgenommen, schnell mit dem Glasplättchen bedeckt und ewogen, dann der Harnrückstand ausgewaschen und Schälchen mit platte wieder gewogen; was an dem zuerst genommenen Gewichte , entspricht dem trocknen Harnrückstande.

Normaler Harn:	Rückstand pr. M.
Getränkharn von B.* 38 Jahre, sehr schwach gefärbt, fast wasserhell und schwach sauer reagirend. Spec. Gewicht 1003,7	9,604
Getränkharn von A., 35 Jahre alt. Spec. Gew. 1005,5.	10,77
Harn eines 6jährigen Knaben, am Tage gelassen, blass, schwach sauer reagirend. Spec. Gew. 1006,6.	14,00

* Die einzelnen Personen werden mit Buchstaben bezeichnet, damit man n ein und derselben Person gewonnene Harnflüssigkeit vergleichen kann.

Rückstand pr. M.

4. Harn von A., am Vormittage gelassen, blassgelb, stark sauer, setzt nach 24 St. eine ansehnliche Menge Harnsäure-Krystalle ab. Spec. Gew. 1007,2 13,74
5. Harn von C., 21 Jahre alt; hell u. wässrig von schwach saurer Reaction. Spec. Gew. 1008,2. 16,2
6. Harn von A., Vormittags gelassen, blass, etwas trübe von Blasenschleim, schwach sauer. Spec. Gew. 1009,05. 18,67
7. Harn von A., hell und wenig gefärbt, schwach sauer. Spec. Gew. 1009,5. 19,27
8. Harn von A., Vormittags gelassen, hell bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1011,1. 21,29
9. Harn von einer Schwangeren, etwas trübe von Blasenschleim, ohne sogenanntes Kyestëin- fast neutral. Spec. Gewicht 1012,2. 24,53
10. Harn von A., gegen Abend gelassen, klar und bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1014,4. 28,36
11. Harn von A., 2 Stunden nach Tische gelassen, ziemlich gesättigt von Farbe und stark sauer reagirend. Specif. Gewicht 1017,4. 39,61
12. Derselbe Harn von A., noch einmal verdampft. Specif. Gewicht 1017,4. 39,52
13. Harn von A., vor Tische gelassen, bernsteingelb sauer. Spec. Gew. 1017,9. 37,31
14. Harn von A., Morgens gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1018,0. 38,16
15. Harn von A., bei rheumatisch katarrhalischer Affection früh Morgens gelassen, trübt sich beim Erkalten u. setzt ein Sediment von harnsaurem Ammoniak ab, reagirt stark sauer. Spec. Gew. 1018,2. 40,15
16. Harn von A., am Tage gelassen, klar bernsteingelb, sauer, Spec. Gew. 1018,22. 37,80
17. Harn von A., gegen Abend gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1018,3. 38,58
18. Harn von A., Vormittags gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1019,4 39,59
19. Harn von A., beim Aufstehen des Morgens und während der Nacht gelassen, nachdem am Abend vorher eine Drachme Benzoësäure genommen worden war. Harn dunkelgelb, klar, sehr sauer. Spec. Gew. 1019,8. 46,59
20. Harn von A., Nachmittags gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1019,86. 39,60
21. Harn von A., am Tage gelassen, gewöhnlich dunkel. Spec. Gew. 1019,9. 41,95
22. Harn von A., vor Tische gelassen, klar, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1020,0. 41,09
23. Harn von A., am Tage gelassen, ziemlich dunkel, stark sauer. Spec. Gew. 1020,42. 42,75

Rückstand pr. M.

24. Harn von A., am Tage gelassen, ziemlich dunkel, stark sauer. Spec. Gew. 1020,42. 42,98
25. Harn von A., Vormittags gelassen, ziemlich dunkel, stark sauer, klar. Spec. Gew. 1020,5. 43,32
26. Harn von D., Mann von 25 Jahren. Nachmittags gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Specif. Gewicht 1021,0. 40,91
27. Harn von A., bernsteingelb u. klar. Spec. Gew. 1021,5 43,05
28. Harn von A., bei einer rheumatisch-katarrhalischen Affection (wie bei 14) am Tage gelassen, dunkel, sehr sauer, bleibt beim Erkalten klar. Spec. Gew. 1021,6. 46,44
29. Harn von A., bernsteingelb, ziemlich stark sauer. Spec. Gew. 1022,03. 45,87
30. Harn von B., dunkel bernsteingelb, stark sauer. Spec. Gew. 1023,05. 46,64
31. Harn von A., dunkelgelb, stark sauer. Specif. Gewicht 1023,3. 44,44
32. Harn von A., bei einer rheumatisch katarrhalischen Affection (wie bei 14 und 28), Vormittags gelassen, dunkelgelb, bildet nach einiger Zeit ein geringes Sediment von harnsaurem Ammoniak, sehr sauer. Spec. Gewicht 1023,6. 51,56
33. Harn von A., ziemlich dunkel u. sauer reagirend. Spec. Gew. 1025,3. 53,67
34. Harn von einer Schwangeren, tief bernsteingelb, schwach sauer. Spec. Gew, 1026,7. 54,50
35. Harn von B., braungelb, sauer. Spec. Gew. 1027,3. 58,82
36. Harn von einer 27jährigen gesunden Frau, frisch klar u. dunkelgelb, beim Stehen ein bedeutendes Sediment von harnsaurem Ammoniak bildend. Spec. Gew. 1032,7. 71,32
37. Harn von einem 5jährigen gesunden Mädchen. Harn beim Lassen klar, ziemlich dunkelgelb, sauer, beim Erkalten sich stark trübend von ausscheidendem harnsaurem Ammoniak. Spec. Gew. 1033,62. 72,17

Harn in Krankheiten.

38. Harn von einem 15jährigen Knaben, der an *Diabetes insipidus* leidet, wasserhell klar, lässt Reagenspapier ohne Veränderung, enthält keine Spur Zucker. Specif. Gew. 1002,7. 4,87
39. Harn von einem 3jährigen rhachitischen Kinde, blass, schwachsauer, ohne Sediment. Spec. Gew. 1006. 12,85
40. Harn eines Knaben von 8 Jahren. Oedem der untern Extremitäten und des Gesichts, Fieberparoxysmen, die auf Intermittens vermuthen lassen. Albumin ist nicht im Harn zugegen, dieser selbst blass, schwach sauer. Spec. Gew. 1008. 17,24

Rückstand pr. M.

41. Harn eines Mannes von 48 Jahren; allgemeines Oedem der röthliche Harn enthält etwas Albumin u. eine geringe Menge Blut. Spec. Gew. 1008,7. 20,07
42. Harn eines an Albuminurie u. wahrscheinlich brigthscher Nervendegeneration leidenden Mannes. Der Harn hell, ohne Sediment und nur wenig Albumin enthaltend. Spec. Gew. 1009,0. 20,00
43. Harn bei heftiger Dysenterie; hell, ohne Sediment, schwach sauer. Spec. Gew. 1009,9. 21,04
44. Harn von einem mit entzündlicher Affection der Respirationsorgane behafteten Manne, bei dem zugleich Oedem der Füsse; der Harn in sehr grosser Menge (bis zu 130 Unzen in 24 Stunden) gelassen, blass, sauer u. schwach eiweisshaltig. Spec. Gew. 1010,04. 19,13
45. Harn von einer Frau, die an *Arthritis* leidet; gebraucht Benzoësäure, blass, etwas trübe vom Blasenschleim, ohne Harnsäure. Reaction sauer. Spec. Gew. 1011,65. 21,62
46. Harn von demselben Manne wie № 41, etwas trüber als der obere und reicher an Albumin. Specif. Gewicht 1011,7. 21,23
47. Harn von einem jungen Manne mit Rückenmarksaffection, der Harn blass und ammoniakalisch riechend, ist getrübt von gefällten Erdphosphaten; er wurde bei sehr gelinder Wärme verdunstet und dann unter der Luftpumpe vollständig eingetrocknet. Spec. Gew. 1012,15. 23,45
48. Blutharn von einem 35jährigen Mann. Spec. Gew. 1013,4. 26,33
49. Harn von derselben Frau wie in № 45, die an Gicht leidet, bevor sie Benzoësäure gebraucht hat; der Harn hell, ziemlich klar, schwachsauer mit geringen Schleimflocken. Spec. Gew. 1013,85. 23,27
50. Harn von einer Frau, die an *Osteomalacie* leiden soll, in welchem jedoch die phosphorsauren Salze, statt vermehrt, vermindert waren. Spec. Gew. 1013,9. 23,41
51. Harn bei *Pneumonie*, stark sauer ohne Sediment, von röthlich gelber Farbe. Spec. Gew. 1014,70. 31,04
52. Harn bei *Arthritis*; es wird Benzoësäure in geringer Menge gebraucht, harnsauer, bernsteingelb, ziemlich blass. Spec. Gew. 1015,5. 33,71
53. Harn von einem 3jährigen rhachitischen Kinde, trübe, fast neutral. Spec. Gew. 1015,5. 27,27
54. Harn von einem 38jährigen Manne mit *Diabetes*. Der Harn blass, schwach sauer. Spec. Gew. 1016,0. 39,06
55. Harn von einem an Gicht leidenden Manne, tief bernsteingelb, ohne Sediment, stark sauer. Spec. Gew. 1017,5. 37,61
56. Harn eines an *Diabetes* leidenden Mannes, hell und wenig trübe. Spec. Gew. 1021,5. 50,00

Rückstand pr. M.

. Harn von dem Knaben wie № 40, sehr trübe und bald ein starkes Sediment von harnsaurem Ammoniak bildend, sehr sauer. Spec. Gew. 1022,26. 54,26
. Harn bei akutem Rheumatismus, dunkelgelb, stark sauer, ohne Sediment. Spec. Gew. 1024,6. 55,46
. Harn von einem mit Lungenabscess behafteten Manne, sehr dunkel und sauer, ohne Sediment. Spec. Gew. 1025,7. 59,08
. Harn einer an *Phthisis* leidenden Frau, rothgelb, sehr sauer, bildet ein starkes Sediment aus harnsaurem Ammoniak. Spec. Gew. 1027,1. 68,51
. Von demselben Harn. 68,91
. Harn bei *Pleuritis* (Mann von 35 Jahren) flammend roth ohne Sediment, stark sauer. Spec. Gew. 1027,2. 65,60
. Harn von einem 41jährigen Manne an *Pneumonie* leidend. Harn flammend roth, klar ohne Sediment. Spec. Gew. 1028,3. 64,40
. Harn eines an *Diabetes* leidenden Mannes (wie № 56). Spec. Gew. 1032,5. 76,57
. *Simons Beiträge zur physiol. Chemie I. p. 77—92.)*

Kleinere Mittheilungen.

Untersuchung eines bei Bereitung des *Extr. Card. Bene-* gebildeten Absatzes, von Geiseler. Der Verf. liess das Kraut t. mit wenig kaltem Wasser maceriren und wandte dann erst heisses W. wie er gewöhnlich zu thun pflegt. Beim Abdampfen der Auszüge von Pfund Kraut bis auf 10 Pfd bildete sich ein schmutzig-grüner, mit der entration zunehmender Absatz, offenbar derselbe, den schon Soltmann untersucht hat. Es wurden im Ganzen 8 Unzen gesammelt, beim wei- Eindampfen aber (welches schliesslich 60 Unzen Extract lieferte) wurde Absatz nicht weiter abgesondert. Der Absatz enthielt in 100 Th. 8,1 , 46,0 andere Kalksalze, 4,0 Eisenoxyd, 3,4 Farbstoff, 1,0 wachsartiges 3,0 Chlorophyll, 6,0 Harz, 13,5 coag. Eiweiss, 15,0 Extractivstoff, in ol leicht, in W. schwer löslich. (*Arch. der Ph. XXXIII. p.* 159—163.)

Milch in Zinkgefässen hatte nach 8tägigem Stehen in einem von LER untersuchten Falle so viel Zink aufgelöst, dass man aus 26 Unzen lben 2 Gran Zinkoxyd abscheiden konnte — welches nicht blos in den n war, sondern z. Th. auch in den Käsestoff mit überging. Das Zink- ist als milchsaures in den Molken enthalten, es geht also nicht in die r über, da es beim Auswaschen entfernt wird. In den Käse dagegen das Zink als unlösliches Kasein-Zinkoxyd über. Grosser Nachtheil für esundheit würde also wohl nur bei unmittelbarem Genusse der dick ge- nen Milch zu befürchten sein. Indessen will damit der Verf. nicht sa- dass die Anwendung von Zinkgefässen zu Aufbewahrung der Milch zu idigen sei. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 164—166.)

Tinct. Rhei aquosa. Da sich die *Tinct. Rhei aquosa* um so schlechter aufbewahren lässt, je verdünnter sie ist, in concentrirtem Zustande dagegen sich recht gut hält, so empfiehlt Bussk, sich eine *Tinct. Rhei duplex* zu bereiten und von dieser nur allemal die erforderliche Menge mit dest. Wasser zu verdünnen. Die *Tinct. duplex* hält sich 6—8 Wochen ganz gut und giebt auch nach Verdünnung mit destillirtem Wasser weder eine Trübung noch bemerkenswerthen Bodensatz. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 167—168.)

Benzoësäuregehalt der *Benzoë* von Siam. Die aus breitblättrigen Stücken zusammengebackene Benzoë von Siam, welche neuerdings im Handel vorkommt, verhält sich wesentlich ganz wie andere Benzoë. Nach einigen Versuchen, welche Wackenroder damit anstellen liess, konnte man durch Behandlung mit kohlensaurem Natron 5 p. c. Benzoësäure daraus ausziehen, und der Rückstand gab durch Kochen mit Kalkhydrat und vielem W. u. s. w. noch 4 p. c. reine Benzoësäure, so dass also auch im Benzoësäuregehalte kein Unterschied zwischen dieser Benzoësorte und der früher bekannten Statt findet. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 169—170.)

Die Krystallisation des Ammoniakbrechweinsteins, welcher nach Buchner jun. ganz dem Kalibrechweinsteine analog constituirt ist ($\dot{N}H_4O$ statt KaO), ebenfalls an der Luft trübe und porcellanartig wird und nur sein Krystallwasser etwas schwieriger verliert, übrigens wegen seiner leichtern Löslichkeit in Wasser, als der Kalibrechweinstein, die Aufmerksamkeit der Aerzte sehr verdient, findet nach B. jun. erst Statt, wenn die Auflösung bis zur Gallertconsistenz abgedampft ist. V. Kobell fand die Krystalle denen des Kalibrechweinsteins vollkommen isomorph. (*J. f. pr. Chem. XXVIII. p.* 483—486.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn Chr. Seihm, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. Fentler. Hamburg bei Herrn H. W. Dieckmann. Leipzig in Tauber's physikalischem Institut.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

20. Mai 1843. № 22.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Fluorborsäure und Borfluorwasserstoffsäure, von Berzelius. — Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, von Reinsch. — Ueber die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren, von H. Reinsch. — Beiträge zur Geschichte der Milchsäure von Lipowitz. — Ueber die Analyse der Kuhmilch und die Salze der letzteren, von Haidlen. — Verbindung wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff, nach Woehler.

KL. MITTH. Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter von H. Oernicke. — Lutum für Säuren, nach Oernicke. — Entfärbung des essigs. Kalis von H. Oernicke. — Bereitung des Chlorwassers, von Oernicke. — Bereitung von *Extr. Chinae frigide par.* von Oernicke. — Krystallisirtes Rose'sches Metall.

Ueber Fluorborsäure und Borfluorwasserstoffsäure, von Berzelius.

Die Zusammensetzung des Fluorborgases ist ohne Zweifel $= BF_6$. Ist nämlich das spec. Gew. des Sauerstoffs $= 1{,}1052$ nach Wrede, so ist unter der Annahme, dass alle elementaren Gase gleiche Anzahl einfacher Atome enthalten, das spec. Gew. des hypoth. Borgases (Atomgewicht 489,153) $= 1{,}50435$, das des Fluors $= 1{,}2928$. Es ist aber bei Annahme einer Condensation von 7:4, $\frac{1{,}50435 + 6 \cdot 1{,}2928}{4} = 2{,}3153$, und nach Dumas ist das spec. Gewicht des Fluorborgases $= 2{,}3124$. Eben so ergiebt sich für Chlorborgas nach derselben Rechnungsweise das spec. Gew. 4,03659, während Dumas 4,03532 gefunden hat*.

Dieses Borsuperfluorid BF_6 löst sich bekanntlich bis zur Sättigung in Wasser ohne Absatz von Borsäure auf, oder löst die anfänglich abgesetzte Borsäure später wieder auf; während bei ungesättigter Lösung $^1/_4$ des Borsuperfluorids zersetzt, Borsäure abgeschieden, dafür Wasserstoff aufgenommen und in der Flüssigkeit die durch Berzelius bekannt gewordene Borfluorwasserstoffsäure gebildet wird. Es

* Führt man die Berechnungen auf gleiche Art für Fluorsilicium und Chlorsilicium durch, so stimmt die Rechnung dann mit der Erfahrung, wenn man eine Condensation 7 : 3 annimmt.

fragt sich nun, ist die gesättigte Lösung im ersten Falle eine unveränderte Auflösung des Gases — die dann von Basen zersetzt werden müsste, oder enthält sie eine Verbindung von Fluorwasserstoff, Borsäure und Wasser; im letzten Falle müsste sie Doppelsalze von der Form BO_3, $RO + 3F_2R$ geben, welche sich auch direct hervorbringen lassen würden.

Berzelius löste also 1 Atomgewicht NaO, BO_3 und 3 Atomgewichte Fluornatrium, so wie 1 Atomgewicht Borax und 6 Atomgewichte Fluornatrium, welche Salze kurz vor der Wägung geglüht worden waren, zusammen in siedendem Wasser auf und überliess sie der Krystallisation beim Abdunsten in gelinder Wärme. Dabei schoss die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen in regelmässigen Krystallen von einer einzigen Art an, ohne dass sich irgend ein anderes Salz ausschied. Beide Doppelsalze sind durchsichtig, an der Luft unveränderlich, verlieren aber ihr Krystallwasser und werden weiss, ohne an einem 40° C. warmen Ort zu zerfallen. Die Krystallform beider ist gleich, bestehend in vierseitigen, dem Ansehen nach rechtwinkligen Prismen, am Ende schief abgestumpft, und mit zwei abgeschnittenen Ecken. Sie reagiren alkalisch und schwellen, ohne zu schmelzen, etwas auf, aber bedeutend weniger als die einfachen borsauren Salze. Das vor dem Löthrohr geschmolzene Salz gesteht zu einem durchsichtigen Glase.

Das Salz, welches aus NaO, $BO_3 + 3NF_2$ gebildet worden, wurde im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Es verlor dabei 27 pCt. an Gewicht, entsprechend der Formel $3NaF_2 + NaO$, $BO_3 + 8H$, die 27,26 Procent Wasser angiebt. Die geschmolzene Masse füllte sich beim Erkalten langsam mit kleinen milchweissen, kubischen Körnern, und blieb nur in den dünnen Kanten durchsichtig, wenn es schnell gestand. Beim Auflösen in kaltem Wasser hinterliess es eine durchscheinend körnige Salzmasse, die wie Borfluornatrium aussah, sich aber als kleine Krystalle von Fluornatrium erwies, welche, wenn sie mit der, durch eine hinreichende Menge Wasser verdünnten Flüssigkeit gekocht wurden, sich wieder auflösten und beim Abdunsten ein Doppelsalz in klaren, mit sehr vielen Flächen versehenen Krystallen lieferten.

Das Salz von $6NaF_2 + NaO$, $2BO_3$ verlor beim Glühen 35,8 pCt., entsprechend 22 Atomen Wasser, welches nach Rechnung 35,94 pCt. beträgt *, gemäss der Formel: $(3NaF_2 + NaO, BO_3 + 8\,aq.) + (3NaF_2 + BO_3, 2H_2O + 12\,aq.)$.

Die Vertheilung des Wassers zwischen den beiden Verbindungen ist sicher willkührlich, und kann 10 At. in jeder betragen, da es nicht erwiesen, dass der Krystallwassergehalt in dieser Verbindung derselbe ist als in dem für sich angeschossenen Salze. Die geschmolzene Masse dieses Salzes enthielt auch einige milchweisse Krystalle von Fluorcal-

* Dass bei diesem Versuche der Wassergehalt etwas zu klein ausgefallen, rührt von der Eigenschaft des Salzes her, in trockner Luft etwas Krystallwasser an der Oberfläche zu verlieren und dadurch trübe zu werden.

ium, zwischen welchen das Uebrige durchsichtig war. Diese wieder-
m in siedendem Wasser aufgelöst, schoss beim Erkalten bis auf den
tzten Tropfen an, ohne Borfluornatrium abzusetzen und ohne Anlass
a der Vermuthung zu geben, dass beim Glühen des Salzes etwas
luorbor gebildet worden und fortgegangen sey.

Das letzte Glied in dem eben angeführten Salze enthält eine Ver-
ndung von Fluornatrium mit borsaurem Wasser, in demselben relati-
n Verhältnisse wie zwischen dem borsauren Wasser und der Fluor-
asserstoffsäure in der oben erwähnten Fluorborsäure. Es fragt sich
n: Kann diese Verbindung für sich bestehen? Um diese Frage zu
antworten, löste B. 1 Atomgewicht lufttrockene krystallisirte Borsäure,
d 3 Atome geglühten Fluornatriums zusammen in siedendem Was-
r auf und dunstete die Lösung in gelinder Wärme ein, da dann beim
kalten und später bei fortgesetzter freiwilliger Abdunstung die Ver-
ndung in Krystallen anschoss, ganz den vorhergehenden Salzen gleich,
ne dass Fluornatrium oder Borsäure für sich anschoss; leider konnte
n aber den Wassergehalt nicht mit Bestimmtheit ermitteln, da beim
hmelzen des Salzes Borsuperfluorid entwickelt ward. Das Salz hatte
ht die Eigenschaft, in warmer Luft zu verwittern. Die Krystalle
hörten zum rhomboëdrischen Systeme.

Es ist übrigens bemerkenswerth, dass die Borate und Fluorüre
Gegenwart des Wassers zu bedürfen scheinen, um in Verbindung
halten zu werden, und dass sie im geschmolzenen Zustande durch
Krystallisationskraft beim Erkalten von einander getrennt werden.
fgelöst in Wasser, geben sie mit Erd- und Metallsalzen Nieder-
läge, welche in den meisten Fällen wieder aufgelöst werden, so-
d eine gewisse Menge des Fällmittels hinzukommt. Setzt man viel
sser hinzu, so löst sich der Niederschlag wieder auf, aber ge-
nlich mit Hinterlassung einer kleinen Portion abgeschiedenen Fluo-
s. Die Auflösung von $NaO, 2BO_3 + NaF_2$ giebt mit Chlorcalcium
n Niederschlag von Fluorcalcium, erkennbar sowohl an der gallerti-
Beschaffenheit als an der Eigenschaft, nach dem Waschen und
cknen mit Schwefelsäure freie Fluorwasserstoffsäure zu entbinden.

B. schmolz Borax mit Fluorcalcium in dem zur Bildung des Dop-
alzes nöthigen Verhältnisse zusammen, mit Zusatz von einem klei-
Ueberschusse an Borax, pülverte das Glas, und destillirte das-
e in einer Glasretorte mit einer hinreichenden Menge concentrirter
wefelsäure, wobei zugleich freie Borsäure mit der Säure überging.
Retorte ward nicht angegriffen. Die überdestillirte Säure wurde,
er Absicht, die Borsäure zu binden, in einem Platintiegel mit rei-
Fluorwasserstoffsäure verdünnt, zur Vertreibung der Fluorwasser-
säure im Wasserbade verdunstet, und darauf in dem mit umge-
tem Deckel bedeckten Tiegel eine gute halbe Stunde über einer
ngeistflamme gekocht, wobei sich ein grosser Theil der Säure
r dickem Rauche verflüchtigte. Man liess die Säure unter einer
glocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten. Sie hatte bei
8° C. ein spec. Gewicht von 1,5842. Von dieser Säure wurden
11 Grm. abgewogen, mit W. verdünnt, und, in einem Platintiegel,

auf 75,175 Grm. frisch geglühten gepulverten Bleioxyds gegossen. Das Gemenge wurde in gelinder Wärme abgedunstet, unter bisweiligem Umrühren eingetrocknet und darauf die Masse im Tiegel geschmolzen. Sie wog nun 81,54 Grm. und hatte folglich 4,176 Wasser abgegeben. Sie hatte also bestanden aus:

Borsuperfluorid	60,27
Wasser	39,73.

Aber von diesem Wasser war ein Theil als Sauerstoff in der Borsäure und als Wasserstoff in der Fluorwasserstoffsäure gewesen. Ein Atom Borsuperfluorid wiegt 837,606, und dieses war, nach dem angegebenen relativen Verhältnisse, verbunden gewesen mit 544,41 Th. Wasser, was, mit einer Abweichung von 18,0 fünf Atomen Wasser entspricht, die 562,4 wiegen. Diese geringe Abweichung zeigte sich bei der Prüfung als herrührend von einer in der angewandten Fluorborsäure enthaltenen ganz geringen Portion Schwefelsäure. Hieraus folgt also, dass Fluorborsäure von 1,5842 spec. Gewicht aus 1 Atom Borsäure, 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure, wozu 3 Atome W. gehen, und 2 Atomen Wasser besteht.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also, dass Thénard und Gay-Lussac's Fluorborsäure aus 3 Aequivalenten Fluorwasserstoffsäure und 1 Aequivalent Borsäure besteht, und deren Salze eine Verbindung von einem Sauerstoffsalze und einem Haloïdsalze darstellt. Dagegen ist die von Berzelius beschriebene Borfluorwasserstoffsäure, welche entsteht, wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure Borsuperfluoridgas absorbirt, eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Koppelung Borsuperfluorid, zusammengesetzt aus 1 At. von jedem Bestandtheile, ist, und deren Salze keinen Sauerstoff enthalten, sondern aus 1 Atom Fluorür, verbunden mit 1 Atom Borsuperfluorid, bestehen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist auf gleiche Weise eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Koppelung Kieselsuperfluorid ist, aber aus 3 Atomen Fluorwasserstoffsäure und 2 Atomen Kieselsuperfluorid besteht. *(Pogg. Ann. LVIII. p. 503—512.)*

Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, von Reinsch.

Bei aufmerksamer Beobachtung dessen, was bei langsamer Oxydation des Phosphors durch gewöhnliche Salpetersäure Statt findet, überzeugt man sich leicht, dass der Phosphor nicht unmittelbar zu Phosphorsäure, sondern vorher zu Phosphoroxyd und phosphoriger S. oxydirt wird. Folgende Versuche dienen zu Aufklärung des verschiedenen Ganges der Phosphoroxydation, je nachdem man die Luft zutreten lässt, oder nicht, die Temperatur erhöht oder nicht.

1. Ein Theil Phosphor wurde unter 75 pCt. Weingeist geschmolzen und mit diesem bis zum Erkalten geschüttelt, wodurch er in ein gröbliches Pulver verwandelt wurde; nachdem der Weingeist abgegos-

n und das Phosphorpulver durch wiederholtes Waschen mit Wasser m anhängenden Alkohol befreit worden war, wurde es mit 6 Thei- reiner Salpetersäure von 30° Baum in einem langhalsigen Kölb- en übergossen und unverstopft bei einer Temperatur, welche von + bis + 7° R. wechselte, der Ruhe überlassen. Während der ersten cht hatten sich die Phosphorstückchen mit vielen Bläschen besetzt l eine gelbröthliche Farbe angenommen; als man das Gemenge um- üttelte, lösten sich die Bläschen ab und nun schien die Säure keine rkung mehr auf den Phosphor auszuüben, denn während 3 Wochen te sich kein einziges Luftbläschen mehr gebildet. Die Säure hatte nicht im Geringsten gefärbt und der Phosphor mit einer feinen ydschicht überzogen.

2. 1 Th. Phosphor wurde, ganz wie im vorigen Versuche, mit ohol behandelt und mit 6 Theilen reiner Salpetersäure von der an- ebenen Concentration in einem ähnlichen Kölbchen übergossen, wel- sogleich mit einem luftdicht schliessenden Korke und einer Gas- indungsröhre versehen wurde, die in einem pneumatischen, mit W. llten Apparat tauchte. Während der ersten Nacht hatten sich viele Bläschen gebildet und die Flüssigkeit hatte eine grünliche e angenommen, während der von der Flüssigkeit nicht erfüllte il des Kölbchens mit rothen Dämpfen angefüllt war; man stürzte über die Gasentwicklungsröhre ein mit Wasser gefülltes Fläsch- , um das sich entwickelnde Gas aufzufangen. Die Einwirkung der e auf den Phosphor wurde immer lebhafter, binnen 8 Stunden etwas mehr als 1 Cubikzoll Gas entwickelt worden. Das mit angefüllte Fläschchen wurde in eine Lösung von Eisenvitriol ge- ht; nach Verlauf von einigen Stunden war das Gas bis auf eine e Luftblase absorbirt worden, während sich die Lösung dunkel- n gefärbt hatte, es bestand demnach aus reinem Stickstoffoxyd. rend der zweiten Nacht hatte sich die Säure schön blau gefärbt, Gasentwicklung hatte noch zugenommen, so dass am andern Tage erselben Zeit 1½ Cubikzoll reines Stickstoffoxydgas aufgefangen en konnten. Die Oxydation dauerte gegen 14 Tage unter bestän- Gasentwicklung fort, ohne dass die Säure ihre blaue Färbung ren hatte; allein an einem Tage waren die Sonnenstrahlen auf Kölbchen gefallen, wodurch die Gasentwicklung etwas vermehrt en war, während sie in der Nacht geringer wurde, wodurch W. as Kölbchen gezogen wurde; dadurch war die Säure mit der e ihres Volumens Wasser verdünnt worden und hatte ihre blaue ung verloren, dennoch ging die Gasentwicklung, jedoch bedeutend icher als früher, fort. Der Phosphor hatte dabei keine gelblich- Farbe angenommen, sondern war fast ganz weiss geworden.

Das eigenthümliche Verhalten des Phosphors beim Zutritte der während niedriger Temperatur nur schwach von Salpetersäure griffen zu werden, scheint mit der Oxydation desselben in Ver- ng zu stehen, ein anderer Grund möchte noch der sein, dass sich ntwickelnde salpetrige Säure durch den Einfluss der Luft immer

sogleich wieder in Salpetersäure verwandelt, die Oxydation der Körper aber nach Millon von der salpetrigen Säure abhängt.

Die Ueberziehung des Phosphors mit einer dünnen Oxydschicht lässt sich sehr schnell bewerkstelligen, wenn man das offene Gläschen dem Einflusse der Sonnenstrahlen aussetzt.

3. 1 Theil Phosphor wurde mit 6 Th. reiner Salpetersäure in einem ähnlichen, mit Gasentwicklungsröhre versehenen Kölbchen übergossen und hierauf zum Kochen erhitzt. Die Einwirkung der Säure war sehr lebhaft, so dass sie öfters überzusteigen drohte; das sich dabei reichlich entwickelnde Gas wurde unter Wasser aufgefangen und mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Berührung gebracht. Es wurde davon nur der vierte Theil absorbirt und die Lösung schwach braun gefärbt. Das rückständige Gas war keinesweges Stickstoffoxydul, sondern reines Stickgas. Da sich bei niedriger Temperatur eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd bildet, so ist diese bei höherer Temperatur vermieden und es entsteht durch Zersetzung des Stickstoffoxyds, welches seinen ganzen Sauerstoff an den Phosphor abgiebt, Phosphorsäure; ein anderer Theil Stickoxydgas verbindet sich mit der Phosphorsäure zu phosphorsaurem Stickoxyd und ein geringer Theil desselben entweicht endlich mit dem sich bildenden Stickgase.

4. 1 Theil Phosphor wurde nach und nach in 6 Th. *kochende* reine Salpetersäure, welche sich in einer sehr geräumigen tubulirten Retorte befand, eingetragen; der Hals der Retorte mündete in eine nicht dicht schliessende Vorlage, so dass die atmosphärische Luft ungehindert zuströmen konnte; der Tubulus der Retorte war nur ganz locker mit einem eckigen Glasstöpsel verschlossen, so dass auch durch diesen die Luft auf die Säure wirken konnte. Es entwickelten sich dabei fortwährend rothe Dämpfe, welche sich in dem Halse des Kolbens verdichteten und eine dunkelblaue Flüssigkeit bildeten. Die Oxydation des Phosphors geht auf diese Weise viel schneller von Statten als bei abgeschlossener atmosphärischer Luft. Aus der grossen Menge sich bildender salpetriger Säure ergiebt sich hinlänglich, dass hierbei eine grosse Menge Stickstoffoxyd entwickelt werden müsse, es wirkt deshalb hier der atmosphärische Sauerstoff mit ein, welcher von der kochenden Säure immer absorbirt wird und die Oxydation des Phosphors zugleich mit befördert, nur bei abgeschlossener Luft scheint der Phosphor zersetzend auf das Stickoxydgas einzuwirken.

5. 1 Th. Phosphor wurde mit 6 Th. reiner, zuvor mit eben so viel Wasser verdünnter Salpetersäure übergossen und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt; dabei entwickelten sich viele weisse Dämpfe von phosphoriger Säure und nur sehr wenig Stickstoffgas. Lässt man die Dämpfe aus der Röhre in die Luft streichen, so leuchten dieselben, sie enthalten aber keinesweges Phosphorwasserstoffgas, wie Einige der Meinung waren, sondern phosphorige Säure mit mechanisch fortgerissenem Phosphordampfe, was sich leicht daran erkennen lässt, dass sich, wenn die Röhre unter Wasser gebracht wurde, eine Menge feiner Phosphorflöckchen abschieden. Nachdem die Flüssigkeit ½ Stunde

kocht hatte, war der Phosphor fast noch gar nicht angegriffen wor-
n. *(J. f. pr. Chem. XXVIII. p. 385—390.)*

---

eber die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren, von H. Reinsch.

Durch H. und A. Rose ist uns das schwefelsaure, durch Fritzsche blaue salpetersaure Stickstoffoxyd (salpetrige Säure?) näher bekannt geworden. Durch seine Versuche über Oxydation des Phosphors r es dem Verf. sehr wahrscheinlich geworden, dass auch ein phosrsaures Stickstoffoxyd bestehe, und diess veranlasste ihn zu weiVersuchen über diese und andere Verbindungen des Stickstoffds mit Säuren.

Phosphorsäure und Stickstoffoxyd. Der Verf. brachte in 1½ Linien im Durchmesser haltende, einige Male knieförmig gelene Glasröhre etwas syrupdicke reine Phosphorsäure, und liess auf eine Zeit lang Stickstoffoxydgas hindurchstreichen. Dabei nahm Säure mehr an Consistenz zu, so dass sie nach und nach an den nden der Röhre anhing, jedoch färbte sie sich nicht, wie es immer der Schwefelsäure geschieht, bläulich, sondern eher etwas dungelb. Nachdem die Säure kein Gas mehr zu absorbiren schien, lte man die Röhre bis zu — 20° R. ab; die Säure wurde dabei , ohne jedoch eine Spur von Krystallisation wahrnehmen zu las-

Nachdem die Röhre aus dem Abkühlungsapparate herausgenomworden war, wurde die Säure wieder flüssig und senkte sich in Knie der Röhre. Nach Verfluss einer halben Stunde waren in der sigkeit feine Krystallnadeln entstanden, und nach 2 Stunden war ganze Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 6° R. zu einem ebe feiner Prismen erstarrt, welche bei gelinder Erwärmung soch schmolzen, sich aber bei der Abkühlung wieder bildeten. Ein fen von den geschmolzenen Krystallen in Wasser gebracht, löste unter reichlicher Stickoxydgas-Entwickelung darin auf. Schweure Eisenoxydullösung wurde davon sogleich schwarzbraun gefärbt. e krystallinische Verbindung war demnach nichts Anderes als phossaures Stickstoffoxyd. Man brachte hierauf einige Tropfen Wasn die Röhre und erwärmte die Säure schwach, so dass sie sich dem Wasser vermischte; es schieden sich daraus während der t lange Krystallnadeln ab, die sich auch trotz der Einwirkung Luft über 14 Tage lang erhielten und sich nach Verlauf dieser auch noch als eine Verbindung von Stickoxyd mit Phosphorsäure esen. Bei stärkerer Erhitzung werden sie sogleich in Stickoxyd- und Phosphorsäure zerlegt. Um das Verhalten der festen Phossäure gegen Stickoxyd kennen zu lernen, liess R. das Gas über geschmolzene, zu Pulver zerriebene Phosphorsäure streichen; urde jedoch dabei nur sehr wenig Gas absorbirt, da sich die alle, nachdem das Gas über 2 Stunden lang über dieselben ge-

leitet worden war, ohne Gasentwickelung in Wasser lösten, ob sie gleich, wie durch Eisenvitriollösung erkannt wurde stickstoffoxydhaltig waren.

Stickstoffoxyd und Arseniksäure. Als der Verf. selbstbereitete Arseniksäure nach dem Schmelzen, abermaligem Auflösen in Wasser und Abdampfen bis zu einem dicken Syrup in eine knieförmig gebogene, an ihrem Ende in eine Kugel ausgeblasene Röhre gefüllt hatte, und Stickstoffoxyd hindurchstreichen liess, trübte sich die Säure bald, setzte ein weisses Pulver ab und nahm endlich eine bläuliche Farbe an. Nachdem die Säure mit dem Gase gesättigt schien, blieb die Röhre in einem Zimmer bei + 12° R. stehen; nach Verfluss von 2 Stunden hatte sich die Säure in eine feste, bläuliche, butterartige Masse verwandelt; durch Erhitzen schmolz sie zu einer klaren Flüssigkeit, während sich viel Stickstoffoxydgas entwickelte. Einige Tropfen davon, in Wasser gegossen, lösten sich nur langsam unter Blasenentwickelung von Stickoxydgas auf; die Lösung reagirte stark auf Eisenvitriol. Nach dem Erkalten wurde die Säure wieder butterartig, jedoch hatte sie ihre bläuliche Farbe verloren.

Stickoxydgas und Chromsäure. Ob sich gleich die Reaction von diesen beiden Körpern voraussehen liess, so wurde doch, da das Experiment stets das Entscheidendste ist, dasselbe angestellt und oben erwähnter Apparat mit höchst concentrirter Chromsäure gefüllt. Das Gas wurde im Anfange fast ganz von der Flüssigkeit verschluckt. Hierauf bildete sich ein grüner Rand, während sich Dämpfe von salpetriger Säure entwickelten, und nach wenigen Minuten war die Chromsäure in eine tief dunkelgrüne Flüssigkeit verwandelt worden; dennoch enthielt die Flüssigkeit viel Stickoxydgas aufgelöst.

Stickoxydgas und Weinsteinsäure. Lässt man über fein zerriebene Weinsteinsäure, welche man in eine enge Glasröhre gefüllt hat, Stickoxydgas streichen, so wird fast gar kein Gas absorbirt; untersucht man, nachdem das Gas einige Stunden über die Säure gestrichen ist, letztere, so findet man, dass sie nur Spuren davon aufgenommen hat. Anders hingegen verhält sich diese Säure in ihrer möglichst concentrirten Auflösung. Man bereitete eine solche dadurch, dass man Stücken der Säure in Wasser bei einer Temperatur von 30° R. löste, so dass jedoch ein Theil davon ungelöst blieb; aus dem dicken Syrup schieden sich selbst nach Verfluss einiger Tage keine Krystalle ab; hierauf liess man gegen 4 Stunden lang Stickoxydgas hindurch streichen, wobei die Flüssigkeit farblos blieb, sich aber eine grosse Menge feiner Gasbläschen an der Gasentwicklungsröhre ansetzten, und überliess dann die Lösung einer 12stündigen Ruhe. Nach Verfluss dieser Zeit hatten sich eine grosse Menge feiner, anscheinend vierseitiger, unter dem Mikroskope aber nur sehr plattgedrückter sechsseitiger, doppelt zugespitzter Krystallnadeln abgeschieden; diese lösten sich in Wasser mit nur sehr geringer Gasentwickelung auf, die Lösung reagirte aber auf schwefelsaure Eisenoxydullösung bräunend.

Die Krystalle besassen einen rein sauren Geschmack. Als man die anhängende Flüssigkeit durch Filtrirpapier weggenommen hatte,

l sich, dass die Krystalle nur sehr schwach auf Eisenvitriol rea-
en, dass diese demnach wohl nur etwas abgeändert krystallisirte
insteinsäure waren, während die nicht krystallisirte Flüssigkeit eine
bindung von Stickoxyd mit Weinsteinsäure ist, da ein Tropfen der-
en stark bräunend auf Eisenvitriollösung wirkte; jedoch scheint
e Verbindung nicht krystallisationsfähig zu sein, ob sie sich gleich
Kochen erhitzen lässt, ohne das Gas ganz entweichen zu lassen.

Stickoxydgas und Essigsäure. Schon vor längerer Zeit
: R. einen Versuch über die Verbindung dieser Säure mit dem
ıstoffoxyde gemacht und hoffte damals, zu einem bestimmten Re-
te zu gelangen, wenn man trocknes essigsaures Natron mit schwe-
urem Stickoxyd der Destillation unterwirft; dabei erhitzte sich die
:e sehr, es entwickelte sich Stickstoffoxydgas und zu gleicher Zeit
llirte eine blaue Flüssigkeit über. Jetzt nahm R. krystallisirte
;säure, füllte mit den Krystallen eine Glasröhre an und liess Stick-
gas darüber streichen. Die Krystalle nahmen nach Verlauf von
en Minuten eine schöne blaue Farbe an, es bildete sich zugleich
blaue Flüssigkeit, welche, nachdem R. die Gasentwicklungsflasche
nt hatte, in der Kälte wieder zu blauen Krystallblättern erstarrte.
t man einen solchen blauen Krystall in ein Gläschen mit Wasser,
twickeln sich daraus Luftbläschen. Hierauf füllte man den oben
ebenen Röhrenapparat mit geschmolzener Essigsäure und liess
›xydgas hindurchstreichen. Die Säure absorbirte das Gas und
sogleich eine gelbe Farbe an, ähnlich der rauchenden Salpeter-
welcher immer dunkler wurde. Nachdem das Gas $^1/_2$ St. hin-
gestrichen war, verlor sich die gelbe Farbe, die Flüssigkeit
fast farblos, hierauf grünlich und nach Verfluss von $1^1/_2$ St.
lblau; als das Gas noch länger und etwas stärker hindurch-
wurde die Flüssigkeit wieder fast farblos. Die Essigsäure hat
ıem Verhalten nicht geringe Aehnlichkeit mit der Salpetersäure.
etzte hierauf die Röhre mit der Essigsäure einer Kälte von —
aus, es krystallisirte aber nichts mehr, die Säure war jedenfalls
urch die Feuchtigkeit des Gases nach und nach zu sehr ver-
worden. Diese Säure entwickelte übrigens bei der Vermischung
asser reichliche Blasen von Stickstoffoxydgas, reagirte stark
›d auf Eisenvitriol und entwickelte, wenn sie zum Kochen er-
urde, fast gar kein Gas, hielt letzteres also sehr fest zurück.

:rner brachte man in ein kleines tubulirtes Retörtchen eine ziem-
lenge Essigsäurekrystalle und liess durch den nicht luftdicht
enden Tubulus mittels einer Röhre Stickstoffoxydgas auf die
le wirken; diese verwandelten sich nach kurzer Zeit in eine
›laue Flüssigkeit. Man unterwarf dieselbe der Destillation, es
elte sich sogleich ein dunkelrothes Gas, welches sich in der
haltenen Vorlage zu einer blauen Flüssigkeit verdichtete, wäh-
e in der Retorte gebliebene Flüssigkeit farblos erschien, bei
euen Erhitzung aber wieder dunkelrothe Dämpfe entwickelte
:h nach längerem Kochen noch Stickstoffoxyd enthielt. Die

übergegangene blaue Flüssigkeit war eine Verbindung von Essigsäure mit salpetriger Säure, die bei — 10° R. noch nicht fest wurde.

Diese Versuche, in denen die Bildung einer blauen Verbindung öfter auftritt, nachdem das Gas längere Zeit eingewirkt hat, so wie der Umstand, dass die von Fritzsche zuletzt näher untersuchte Verbindung der Salpetersäure mit dem Stickstoffoxyd sich nur bei Luftzutritt bildet, sprechen ganz dafür, dass diese blaue Verbindung in der That salpetrige Säure sei, aber nicht wasserfreie, wie Fritzsche meint, sondern ein Hydrat. Im Anfange der Einwirkung des Stickoxydgases auf die Säuren bilden sich die eigenthümlichen entsprechenden Salzverbindungen dieses Gases; durch den fortwährenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes entsteht aber zugleich etwas salpetrige Säure, welche die Flüssigkeit nach und nach blau färbt. Die wasserfreie salpetrige Säure ist bekanntlich eine grüne Flüssigkeit, welche bei — 20° fast farblos wird. Die Wirkung des Wassers auf die salpetrige Salpetersäure, welche eine Mischung von salpetersaurem Stickoxyd mit salpetriger Säure ist, ist ganz einfach, indem sich die salpetrige Säure als Hydrat abscheidet und das Stickoxydsalz zersetzt. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p.* 391—398.)

Beiträge zur Geschichte der Milchsäure, von Lipowitz.

Die von dem Verf. angestellten Versuche mit mehreren indifferenten Stoffen, wie Stärke, Runkelrübensaft und Zucker, unter Mitwirkung von metamorphosirtem Käsestoff, lieferten reichliche Mengen von Milchsäure. Bekannt ist es, dass Runkelrübensaft bei einer mässigen Wärme längere Zeit sich selbst überlassen Milchsäure enthält; es ist aber wahrscheinlich, dass im Safte eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz vorhanden sei, welche die Erzeugung der Milchsäure bewirkt. Durch fortwährendes Sättigen der eben entstandenen Milchsäure konnte L. aber in ganz kurzer Zeit eine so grosse Menge Milchsäure erhalten, die sonst durch Monate langes Stehen des Saftes sich nicht erzeugte. Die stickstoffhaltige Materie, welche im Runkelrübensafte beim Stehen desselben mit der Zeit zur Bildung einer gewissen Menge Milchsäure beiträgt, wird aber auch gleichzeitig durch Decomposition zu einer Entmischung in Ammoniak bewegt werden, welches die Säure sättigt und den übrig bleibenden Theil der stickstoffhaltigen Substanz als säurefähiges Substrat zur Erzeugung neuer Mengen Milchsäure disponirt, so lange noch Zuckerstoff und ähnliche indifferente Stoffe im Safte vorhanden sind. Ueber die eigenthümliche, im Safte der Runkelrüben vorhandene stickstoffhaltige Materie, hofft L. später noch weitere Nachweise liefern zu können.

Dem Runkelrübensafte analog bildet sich auch durch eine stickstoffhaltige Substanz im Harn der Carnivoren die Milchsäure, welche beim Stehen des Harnes so lange gebildet wird, als noch indifferente Stoffe zu ihrer Entstehung vorhanden sind; nur dass in diesem Falle

leicht zersetzbare Harnstoff das Ammoniak zur Sättigung der sich enden Milchsäure liefert. Durch Analysen hat L. es bestätigt gefen, dass oft in demselben Harne, nach ruhigem Stehen, in fünf sechs Tagen, eine doppelt so grosse Menge Milchsäure vorhanden , welche als milchsaures Ammoniak nachgewiesen werden konnte. dann, wenn die zur Milchsäure tauglichen indifferenten Stoffe des is umgewandelt waren, trat die eigentliche Fäulniss des Harns, Metamorphose der Ammoniakbildung ein.

Gleich der Essigsäure kann die Milchsäure selbst im verdünnten nde lange Zeit aufbewahrt werden, ohne zu verderben. Die r wird sich natürlich nach ihrer Reinheit und Stärke richten und imen, sobald sie noch viele gelöste indifferente Stoffe enthält. eigt auch, wie die Essigsäure, die Eigenschaft, antiseptisch auf lische Stoffe, selbst auf stickstoffhaltige zu wirken. Einmal sauer rdene Milch kann lange in diesem Zustande, ohne weiter zu vern, aufbewahrt werden. Eben so fängt der Fäulnissprocess des der Carnivoren erst da an, wo die Bildung der Milchsäure igt, wo diese nicht mehr frei auftritt.

Aus der antiseptischen Wirkung der Milchsäure lässt sich auch ufbewahrungsmethode des Fleisches in sauer gewordener Milch en, welche auf dem Lande, zumal im Sommer, häufig in Anng kommt; wodurch das Fleisch nicht allein frisch erhalten wird, n auch einen zarteren feineren Geschmack annimmt. Es wird i durch den Stickstoffgehalt des Fleisches sowohl eine grössere Milchsäure erzeugt, als auch durch Entmischung eines Theils ickstoffhaltigen Fleischsubstanzen das Fleisch selbst eine Metaose erleidet. L. hat mit gleich gutem Erfolg Fleisch in einer ung von Milchzucker in Wasser aufbewahren können und dabei ilchsäurebildung beobachtet. Durch zu langes Aufbewahren in milchsäurehaltigen Flüssigkeit wird das Fleisch immer weicher immt zuletzt eine schleimige Beschaffenheit an. — Die Milchildung tritt bereits wenig Grade über dem Gefrierpunkte ein und der grösseren oder geringeren Veränderung, welche die sticktige Materie erlitten hat, abhängig. Daher ist die niedrigste ratur zur Aufbewahrung des Fleisches in Milch oder Milchlösung die beste. Zu grosse Wärme bedingt leicht eine Entng der stickstoffhaltigen Substanz in Ammoniak; beim Fleische h die Fäulniss.

or einem Jahre machte L. darauf aufmerksam, dass die Harnbei einer Temperatur, die wenige Grade über die Blutwärme liegt, die Essigsäure aus ihren Verbindungen austreiben kann, t nach dem Erkalten ihre Stelle wiederum einnimmt. Ein gleierhalten wie zur Essigsäure zeigt die Harnsäure zur Milchsäure. r Auflösung eines milchsauren Salzes treibt die Harnsäure, bis ige Grad über die Blutwärme hinaus erhitzt, die Milchsäure l löst sich in deren Stelle auf, wogegen beim Erkalten die ire durch überwiegende Verwandtschaft der Milchsäure zur les Salzes deplacirt wird. Es dürfte somit nicht, wie Du-

VERNOY glaubt, die Harnsäure durch den Extractivstoff und Blasenschleim des Harns in Auflösung erhalten werden, sondern bei der erhöhten Temperatur, welche der Harn im thierischen Körper besitzt, findet sie sich als harnsaures Natron vor, oder auch, wie CAP und HENRY vermuthen, als harnsaurer Harnstoff, welche Verbindung darzustellen dem Verf. nicht geglückt ist, und erst beim Erkalten tritt die freie Milchsäure in Verbindung mit der Basis des harnsauren Salzes. Die Harnsäure wird zu Anfange gehindert sich zu sedimentiren, und scheidet sich in kleinen amorphen Kügelchen ab, die erst bei einer späteren Zersetzung des Extractiv- und Schleimstoffes in sichtbaren Krystallen sich ablagert. *(SIMON'S Beitr. zur physiol. Chem. I. p. 93—97.)*

Ueber die Analyse der Kuhmilch und die Salze der letztern, von HAIDLEN.

Die von dem Verf. empfohlene Methode zu Analyse der Milch beruht auf der Coagulation durch Gyps, wodurch alle (besonders in Verlust an Casein durch Auflösung begründete) Fehler der früheren, auf das Eintrocknen der Milch und Behandeln des Rückstandes mit Aether und Wasser, oder auf Coagulation mit Essigsäure oder Alkohol basirten Methoden vermieden werden. Wenn man nämlich Milch mit etwa $^1/_5$ ihres Gewichtes feingepulvertem Gyps anrührt und bis auf 100° erhitzt, so tritt eine vollkommene Gerinnung ein und man erhält, indem man das Ganze zur Trockne verdampft, eine spröde, leicht zu pulvernde Masse. Zerreibt man diese zu einem feinen Pulver, so kann man die Butter durch Behandeln mit Aether, den Milchzucker und die löslichen Salze durch heissen Alkohol von 0,85 spec. Gew. leicht und vollkommen daraus entfernen, während Kalk-Caseat nebst dem Gyps ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorbaryum eine kaum sichtbare Trübung, woraus folgt, dass der vom Weingeiste aufgenommene Gyps keinen Fehler des Resultats bedingt. Dieses Verhalten benutzte H. auf folgende Art zur Milchanalyse. Gebrannter Gyps wurde durch Befeuchten mit der hinreichenden Menge Wassers mit seinem Krystallwasser wieder verbunden, getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und sodann im Wasserbade getrocknet, bis er an Gewicht Nichts mehr verlor. In einer tarirten Porzellanschale wurden 6,210 Grm. dieses Gypspulvers abgewogen, 37,8 Grm. frisch gemolkene Kuhmilch darauf gegossen und durch vorsichtiges Erwärmen zum Gerinnen gebracht. Man dampfte nun das Ganze im Wasserbade zur Trockne ein und wog. Das Gewicht des Rückstandes betrug 11,01, hiervon den Gyps = 6,210 abgezogen, giebt die Summe der fixen Milchbestandtheile = 4,80 u. in 100 Th. Milch = 12,7. Die trockne Masse wurde jetzt möglichst vollständig, was sehr leicht gelang, aus der Schale herausgenommen, in einem erwärmten Porzellanmörser fein zerrieben, und das Pulver in ein

tes Glaskölbchen gebracht. Nachdem das Gewicht des Pulvers = 9 bestimmt war, wurde es mit Aether so lange ausgezogen, als r noch Butter aufnahm, alsdann mit dem Glaskölbchen bei 100° ckne t und gewogen, der Verlust betrug 1,1. Hierauf wurde es Spiritus von 0,85 spec. Gew. in der Wärme digerirt, zuletzt auf gewogenes Filter gebracht und mit Spiritus vollkommen ausgewa-. Das Gewicht des auf dem Filter gebliebenen, bei 100° geneten Rückstandes betrug 8,09, der Spiritus hatte somit 1,7 aufnmen. Da nun aber dieser Behandlung nicht der ganze gefun Milchrückstand, sondern nur ein Theil 10,89 unterworfen wurde, isste die Menge der letzterem entsprechenden fixen Milchbestand- durch folgende Proportion gefunden werden: 11,01 : 10,89 = x . x = 4,69. Von diesen 4,69 das Gewicht der Butter = 1,1 las des Milchzuckers = 1,7 abgezogen bleiben 1,89 = dem hte des Caseins.

00 Theile Milch enthielten hiernach:

Butter	3,0
Milchzucker und lösliche Salze	4,6
Casein und unlösliche Salze	5,1
	12,7

rauenmilch, welche H. auf ihren Gehalt an Butter, Milchzucker asein zu untersuchen Gelegenheit hatte, reagirte ziemlich stark ch und coagulirte mit Gyps nur schwierig.

o. I. von sehr gutem Ansehen gab in 100 Theilen 1,08 Rückwelcher bestand aus:

Butter	3,4
Milchzucker	4,3
Casein	3,1
	10,8

o. II. verrieth schon durch ein sehr wässriges Ansehen ihre Arn fixen Bestandtheilen.

00 Theile gaben 7,2 Rückstand, worin enthalten waren:

Butter	1,3
Milchzucker	3,2
Casein	2,7
	7,2

ie durch den Spiritus ausgezogenen löslichen Salze der Milch an leicht durch Einäschern bestimmen, und da ihr Gewicht zu r unlöslichen sich etwa wie 5 : 7 verhält, so kann man auch nge dieser letzteren wenigstens annähernd finden, und hiernach fundenen Gewichte des Milchzuckers und Caseins corrigiren. an aber die Salze mit vollkommener Genauigkeit finden, so man am besten eine gewogene Menge Milch ein und analysirt che. Zwei Analysen der aus der Milch zweier verschiedenen rhaltenen Aschenrückstände ergaben in 100 Th. Milch:

Phosphorsauren	Kalk	0,231	0,344
„	Magnesia	0,042	0,064
„	Eisenoxyd	0,007	0,007
Chlorkalium		0,144	0,183
Chlornatrium		0,024	0,034
Natron		0,042	0,045
		0,490	0,677

(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 273—277.)

Verbindung wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff, nach WOEHLER.

Diese Verbindung wurde zufällig erhalten bei dem Versuche, Cyansäure durch Zersetzung von cyansaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäuregas darzustellen. Legt man das wohl getrocknete Salz in ein langes Rohr oder in eine tubulirte Retorte und leitet das durch Chlorcalcium getrocknete Gas darüber, so erhitzt es sich stark und es destillirt eine farblose Flüssigkeit ab, verschieden von der Cyansäure dadurch, dass sie sich nicht augenblicklich zersetzt, sondern in verschlossenen Gefässen Tage lang erhält. Erhitzt man das Salz in dem Gase, so entsteht diese Flüssigkeit nicht. Stets bildet sich zugleich viel Cyamelid (unlösliche Cyanursäure), das bei der Auflösung des Chlorkaliums in Wasser zurückbleibt. Am besten scheint sich das cyansaure Silberoxyd zur Bildung dieser Verbindung zu eignen.

Sie ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum von heftigem Geruche, in dem man den der Cyansäure und den der Chlorwasserstoffsäure erkennt. In feuchter Luft oder beim Daraufhauchen fängt sie sogleich an zu brausen und zu schäumen, indem sie sich in Kohlensäure und in eine feste Salzmasse, in Salmiak verwandelt. Mit Wasser zersetzt sie sich unter heftiger Erhitzung und Entwicklung von Kohlensäuregas. In der klaren Lösung findet man nichts als Salmiak. Mit Alkohol zersetzt sie sich, ebenfalls unter starker Erhitzung, in Salzsäure und Cyannrsäure-Aether. Beim Erwärmen für sich verwandelt sie sich in Salzsäure und in Cyamelid. In einer zugeschmolzenen engen Röhre erhält sie sich bei 0° unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur aber erstarrt sie allmälig, jedoch nur sehr langsam, zu einer krystallinischen Masse, die aus Salmiak und Cyamelid besteht, während Kohlensäure und Salzsäuregas frei werden und sich bis nahe zum Condensationspunkte comprimiren.

Alle diese Eigenschaften könnte auch eine blosse Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in wasserhaltiger Cyansäure haben. Allein gegen diese Annahme spricht die constante Zusammensetzung, die dieser Körper hat. Nach seiner Entstehungsweise und nach der Art, wie er sich mit Wasser zersetzt, könnte er eine Verbindung von 1 At. Cyansäure, 1 Atom Wasser und 1 Aeq. Chlorwasserstoff sein. Er müsste dann

pCt. Chlor enthalten. Zwei Chlorbestimmungen, mit Substanz von chiedener Bereitung, gaben 45,0 und 44,04 pCt. Chlor. Die em- che Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers wäre dem- $= C_2 N_2 O$, aq. $+ H_2 Cl_2$.

Cyansaures Silberoxyd, mit trocknem Schwefelwasserstoffgas in hrung gebracht, erhitzte sich stark u. verwandelte sich in Schwe- ber und in Cyamelid. — Es bleibt noch übrig, zu versuchen, ob Jod- und mit Bromwasserstoffsäure analoge Verbindungen hervor- acht werden können. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLV.* 57—359.*)*

Kleinere Mittheilungen.

ereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter, von H. :KE. Der sogenannte Chilisalpeter enthält ausser salpetersaurem Natron re andere Salze, namentlich Chlornatrium. Letzteres ist oft sehr stö- bei der Bereitung der Salpetersäure, namentlich wenn es, wie so oft, rächtlicher Menge darin enthalten ist. Es entwickeln sich nämlich bei leichzeitigen Einwirkung der Schwefelsäure auf salpetersaures Natron hlornatrium, grosse Quantitäten von Chlor und salpetrigsaurem Gase. e Menge so gross ist, dass sie, selbst bei der sorgfältigsten Abkühlung, von der überdestillirenden flüssigen Säure absorbirt werden können, so gen sie den Arbeiter auf höchst unangenehme Weise. Um diesem Ue- ide abzuhelfen, verfährt man folgendermaassen: Man wählt zu der ung der Salpetersäure eine Retorte mit so langem Halse, dass derselbe die Kugel des vorzulegenden Kolbens reicht. Der Hals des Kolbens im die Retorte ziemlich gut schliessen, und muss zweitens tubulirt sein. Tubus befestigt man mittels eines Stöpsels von Speckstein eine Glas- welche die sich entwickelnden Gase ab- und zwar am Besten in den stein der Feuerung leitet. Man lutirt gut, und kann nun die Kugel lbens so gut abkühlen, dass man die grösstmögliche Menge an Salpe- e erhält. *(Originalmittheilung.)*

ıtum für Säuren, nach Oenicke. Das beste Lutum für Salpeter- Chlorwasserstoffsäure u. s. w. bereitet man, wie folgt: Man löst 1 Th. uk in 2 Th. heissem Leinöl auf und arbeitet nun so viel weissen Be- eistens 3 Theile) darunter, dass man eine plastische Masse erhält. Kitt ist vortrefflich, er wird von Salpetersäure wenig, von Salzsäure r nicht angegriffen, und erweicht nur sehr unbedeutend in der Hitze ne flüssig zu werden. Man kann ihn Jahre lang aufheben, ohne dass r, als an der Oberfläche austrocknet. Bei der Bereitung der Kiesel- sserstoffsäure zeigt er sich jedoch nicht anwendbar, das beste Lutum se Säure ist Leinmehl mit Wasser zu einem Teige angemacht. *(Origi- eilung.)*

ıtfärbung des essigsauren Kalis, von H. Oenicke. Es ge- oft, dass die Laugen des essigsauren Kalis beim Abdampfen sich braun Man hat oft versucht, eine Entfärbung durch Kochen mit Kohle zu

bewirken, ohne jedoch immer seinen Zweck zu erreichen. Man kann auch einen andern Weg einschlagen. Wenn man nämlich die Flüssigkeit in einem eisernen Kessel eindampft und das trockene Salz so lange erhitzt, bis es schmilzt, so wird der Farbstoff zerstört.

Man überzeugt sich von dem gänzlichen Zerstörtsein durch Auflösen einer Probe in möglichst wenigem Wasser und Filtriren. Sobald die Flüssigkeit farblos ist, hat man lange genug geglüht. Man löst dann das erkaltete Salz in möglichst wenigem Wasser, setzt etwas Essigsäure zu, bis das etwa entstandene kohlensaure Kali gesättigt ist, und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Man darf natürlich nicht zu stark erhitzen, weil sonst das essigsaure Kali selbst zerstört wird. Dass beim Einkochen und Schmelzen des essigsauren Kalis Essigsäure verloren ginge, ist ein Vorurtheil; ich habe nie einen Geruch nach Essigsäure bemerkt, auch war die Reaction des zurückbleibenden Salzes stets nur eine sehr schwach alkalische. (*Originalmittheilung.*)

Bereitung des Chlorwassers, von H. Oenicke. Die Bereitung des Chlorwassers, wie sie die preussische Pharmakopöe angiebt, ist mit einigen Uebelständen verknüpft. Namentlich ist das Einathmen des Chlorgases dabei fast unvermeidlich, welches man auch jedoch fast ganzlich vermeiden kann, wenn man folgendermaassen verfährt: Man wählt zur Bereitung des Chlorwassers einen Wintertag, und füllt eine Flasche zu drei Viertel ihres Inhalts mit destillirtem Wasser von + 2 bis 3° R. Auf den Boden dieser Flasche leitet man nun das gewaschene Chlorgas und zwar mittels einer etwas weiten Röhre, weil sie sich sonst verstopfen würde. Das ausströmende Gas wird vollständig absorbirt, und bei der niedrigen Temperatur bildet sich sogleich Chlorhydrat, welches sich in krystallinischen Blättchen am Boden sammelt. Hat sich eine beträchtliche Quantität Hydrat gebildet, so schüttelt man die Flasche um. Das Chlorhydrat löst sich auf, man leitet von Neuem Chlorgas hinein, schüttelt wieder, und wiederholt diese Operation so lange, bis Chlorhydrat ungelöst zurückbleibt. Das Wasser enthält nun die grösstmögliche Menge Chlor; man lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit von dem ungelösten Hydrat ab. Dass diese ganze Arbeit im Freien ausgeführt werden muss, darf nicht erst erwähnt werden. (*Originalmittheilung.*)

Bereitung von *Extr. Chinae frigide paratum*, von H. Oenicke. Es ist mitunter sehr schwierig, selbst nach wiederholtem Abdampfen u. Auflösen ein *Extr. Chinae fr. par.* zu erhalten, welches sich klar löst. Sehr leicht erreicht man jedoch diese Aufgabe, wenn man gleich zuerst den auf eine oder die andere Art erhaltenen kalten Auszug, bevor man ihn eindampft, filtrirt. Würde man diess nicht thun, so würden die aufgeschwemmten Partikelchen Chinarinde, die mit durchgeseiht sind, durch das Abdampfen heiss extrahirt werden, und, da eine Abkochung von Chinarinde stets trübe ist, die Auflösung des Extracts trüben. (*Originalmittheilung.*)

Krystallisirtes Rose'sches Metall. Marchand bemerkte, dass aus einer 120 Pfund schweren Masse Rose'schen, aus 2 Blei, 3 Zinn und 5 Wismuth zusammengeschmolzenen Metalls beim Erkalten eine Verbindung auskrystallisirte, die noch unter 100° schmolz und aus 15,76 Zinn, 26,56 Blei, 57,68 Wismuth bestand, was fast genau der Formel $Sn\,Pb\,Bi_3$ entspricht. Diese Vorbindung scheint sich in der Hitze noch leichter zu oxydiren, als das gewöhnliche Rose'sche Metall. (*J. f. pr. Ch. XXVI. S.* 511.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

Mai 1843. № 23.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Beiträge zur Kenntniss des Käsestoffs, von ROCHLEDER. — Neue Untersuchung der Rinde der Korkeiche, von O. DOEPPING. — Destillationsproducte der Chinasäure, nach WOEHLER. — Combination der Darstellungen von *Kali tartaricum* und *Natron bicarbonicum*, nach UTERHANK. — Ueber die Bildung der circularen Polarisation als Reagens auf Zuckerarten, von BIOT. — Ueber die neue Ausgabe der preuss. Pharmakopöe. — Personal-Notizen.

L. MITTH. Chemische Untersuchung der *Impatiens noli tangere*. — Unterschwefels. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Beiträge zur Kenntniss des Käsestoffs, von ROCHLEDER.

Der Verf. hat, nur Aufklärung und Ausgleichung der z. Th. noch vorfindenden Verschiedenheiten in Angabe der Eigenschaften des Käsestoffs eine Revision unternommen, deren Resultat folgendes ist:

Um reines Casein darzustellen, wurde frische Milch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei der sich abscheidende Käse sich in eine zusammenhängende Masse sammelt, welche durch Kneten mit öfters erneuertem reinen Wasser von dem grössten Theile der eingeschlossenen Molken getrennt, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron so lange in der Kälte behandelt wurde, bis sich alles Casein zu einer trüben, syrupartigen Flüssigkeit gelöst hatte. Diese Lösung, die etwas kohlensaures Natron im Ueberschusse enthielt, wurde bei einer Temperatur von 20° in hohen Gefässen so lange stehen gelassen, bis sich die Butter in einer obenaufschwimmenden Schicht getrennt hatte. Die grösste Menge derselben lässt sich durch Abschöpfen entfernen, und hierauf vermittelst Heber die unter der Butterschichte befindliche Flüssigkeit von der unteren trennen. Aus der so erhaltenen Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron wurde es wieder durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und durch Kneten mit öfters erneuertem Wasser von dem noch anhängender Säure und schwefelsauren Natron ge-

Das Lösen des Caseins in kohlensaurem Natron und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde drei Male wiederholt, und hierdurch

die Abscheidung der Butter und anorganischen Bestandtheile bezweckt. Das Filtriren der Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron wurde absichtlich vermieden, da eine concentrirte Lösung sehr langsam durchs Filter geht, das Casein in seiner Lösung in Alkalien sich leicht verändert und eine sehr verdünnte Lösung beim Sättigen mit einer Säure das Casein nicht als eine zusammenhängende Masse, sondern als fein vertheilte Flocken fallen lässt.

Das so erhaltene Casein enthält noch Schwefelsäure, die einen Theil davon in Wasser löslich macht. Diese Lösung bekommt beim Verdampfen eine durchsichtige Haut auf der Oberfläche, die sich nach dem Wegnehmen wieder erneuert. Versetzt man diese Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so fällt das durch die Schwefelsäure in Lösung gehaltene Casein in weissen voluminösen Flocken nieder, die sich im geringsten Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen.

Nachdem durch Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein bedeutender Theil von der anhängenden Säure entfernt ist, übergiesst man das Casein, in einer Schale, mit dem 60 bis 70fachen seines Gewichtes reinem Wasser und erhitzt es bis zum Kochen. — Hierauf überlässt man es der Ruhe. Nachdem es sich abgesetzt hat, zieht man die überstehende Flüssigkeit ab, und wiederholt das Verfahren mit einer neuen Menge reinen Wassers. Man erleidet *hierbei* keinen Verlust an Substanz, indem man alles in den Waschwässern enthaltene Casein aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron ausfällen und durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein darstellen kann. Nach 15 bis 20maliger Behandlung des Caseins mit Wasser, auf die eben angeführte Art, hat das Casein den Gehalt an Säure verloren, und zugleich die Fähigkeit, sich im Wasser aufzulösen.

Um die letzten Antheile von Fett zugleich mit dem Wasser zu entfernen, wurde das Casein mit absolutem Alkohol und hierauf mit wasserfreiem Aether so lange gekocht, als diese Flüssigkeiten beim Verdampfen einen Rückstand hinterliessen.

Da durch genaue Versuche die Abwesenheit der Schwefelsäure in dem durch diese Säure aus der Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron dargestellten reinen Casein erwiesen war, liess sich erwarten, dass auch von anderen Säuren nichts werde zurückgehalten werden.

Es wurde auf die oben angegebene Art dargestelltes Casein in kohlensaurem Natron gelöst, durch Essigsäure gefällt, und das gefällte Casein ganz so behandelt, wie oben angegeben worden ist. Das so erhaltene Casein hatte, mit Alkohol und Aether behandelt, ganz dieselben Eigenschaften, wie das mit Schwefelsäure gefällte; es gab, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, keinen Geruch nach Essigsäure. Ferner liess sich keine Essigsäure in dem Wasser nachweisen, welches sich beim Erwärmen des Caseins mit verdünnter Schwefelsäure an einem kaltgehaltenen Glase abgesetzt hatte, das über die erwärmte Flüssigkeit gedeckt war.

Es ergiebt sich also, dass das Casein durch Säuren aus seinen
indungen mit Alkalien nicht in Verbindung mit den zur Zer-
ung angewandten Säuren, sondern als reines säurefreies Casein ge-
wird.

In der That ist auch die Zusammensetzung stets dieselbe:

	durch Schwefelsäure		durch Essigsäure
C	54,27	53,93	54,19
H	7,11	7,07	7,17

Diese Analysen geben einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als
Mittelzahlen, welche Dumas aus seinen zahlreichen Analysen ab-
tet hat. Diese Differenz erklärt sich aus der verschiedenen Art
ocknen.

Der Verf. hat die Substanz bei 145° im Oelbade getrocknet, wäh-
Dumas das zur Analyse verwendete Material bei 140° im luft-
n Raume trocknete.

Das auf eine der vorher beschriebenen Arten dargestellte Casein
ine sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Nachdem Casein mit
er von einer dem Kochen nahen Temperatur durch drei Stunden
rührung gewesen, und hierauf eine halbe Stunde gekocht wurde,
n 18,989 von der erkalteten und filtrirten Lösung nur 0,0045
n nach dem Verdunsten im Wasserbade und Trocknen bei 140°
k, was 0,237 Theilen Casein auf 100 Theile Wasser entspricht.
Das Casein, sowohl das aus seiner Lösung in Alkalien durch
niedergeschlagene, als das aus seiner Lösung in Säuren durch
saures Natron gefällte, hat die Eigenschaft, blaues Lakmuspa-
u röthen, und behält diese Eigenschaft selbst nach dem Trock-
ei 145° bei, ohne dem Wasser, womit man es kocht, diese Ei-
aft mitzutheilen.

Diese Reaction stimmt sehr wohl mit der Eigenschaft des Caseins
n, mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien neutrale Flüs-
en zu bilden, so wie mit der Eigenschaft, die alkalische Rea-
les phosphorsauren Natrons aufzuheben, welches, im W. gelöst,
icht unbedeutende Menge von Casein aufnimmt, und damit eine
nige, schäumende Flüssigkeit bildet, die durch Filtriren nicht
nmen klar erhalten werden kann, und nach dem Verdampfen im
bade, die Verbindung von Casein und phosphorsaurem Natron
m einer glasartigen Haut zurücklässt, die sich von den Wänden
fässes von selbst lostrennt. 20,5327 einer Lösung von Casein
sphorsaurem Natron, welches mit sehr viel Wasser verdünnt und
wöhnlicher Temperatur mehrere Tage mit einem grossen Ueber-
von Casein in Berührung gestanden war, liessen nach dem
pfen im Wasserbade und Trocknen bei 100° einen Rückstand
1098 zurück, was auf 100 Theile Wasser 0,5349 Theilen der
lung von Casein mit phosphorsaurem Natron entspricht.

ngeachtet der sauren Reaction treibt das Casein, mit doppelt
aurem Kali zusammengebracht, aus diesem die Kohlensäure bei
licher Temperatur nicht aus. Das Casein löst sich mit Leich-

tigkeit und in beträchtlicher Menge in kohlensauren und ätzenden Alkalien, und wird durch alle Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, aus diesen Lösungen gefällt. Der Niederschlag ist in einem grossen Ueberschusse von Säure wieder löslich. Die Lösungen des Caseins in verdünnten Säuren sind trübe, durch Filtriren nicht ganz klar zu erhalten, schäumen beim Schütteln wie Seifenlösungen und überziehen sich beim Abdampfen mit einer durchsichtigen Haut, die sich, weggenommen, wieder erneuert.

Setzt man zu einer Lösung von Casein in einer Säure eine Barytsalzlösung, so wird durch eine unlösliche Verbindung des Caseins mit Baryt eine Trübung hervorgebracht, selbst wenn die Menge des Caseins sehr gering ist.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen geht hervor, dass das reine Casein eine im Wasser beinahe ganz unlösliche Substanz ist, dass das sogenannte lösliche Casein eine Verbindung von Casein mit Kali, Natron oder Kalk ist, dass das Coaguliren des löslichen Caseins durch Säuren in nichts Anderem besteht, als in der Verbindung der Säure mit dem Kali, oder Natron oder Kalk der Caseinverbindung, worauf das aus der Lösung ausgeschiedene Casein als eine in Wasser unlösliche Substanz nicht länger gelöst bleiben kann, sondern niederfällt (coagulirt wird.) Aus diesen Versuchen ergiebt sich ferner der Grund, warum den Lösungen von Pottasche eine wider das Gerinnen schützende Kraft zukommt, wenn sie in ganz geringer Menge der Milch zugesetzt werden, so wie die Erklärung, warum die geringfügigsten Ursachen, besonders in den warmen Sommermonaten, hinreichen, eine Gerinnung der Milch hervorzubringen, indem nur eine gegen die Masse der Milch verschwindend kleine Menge von Milchsäure gebildet zu werden braucht, um die ganz geringe Menge Natron zu sättigen, die dazu hinreicht, eine ungemein grosse Menge Casein aufgelöst zu erhalten. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. pag.* 253—263.)

Neue Untersuchung der Rinde der Korkeiche, von O. Doepping.

Unterwirft man die von der äussern runzlichen und spröden Borke befreite Rinde, nachdem sie mittels einer Feile zerkleinert worden, der Einwirkung des Aethers, so wird derselbe weingelb gefärbt, und nach dem Verdunsten oder Abdestilliren desselben, scheidet sich ein gelblichweisser, krystallinischer Körper ab, der den Wachsarten verwandt zu sein scheint. Derselbe wird auch durch starken Weingeist aus dem Kork aufgenommen. Es ist Chevreul's Cerin. Destillirt man von dem alkoholischen Auszuge der Korkrinde den Weingeist ab, so scheidet sich, wenn der grösste Theil des Weingeistes entfernt ist, das Cerin in nadelförmigen, gelbgefärbten Krystallen aus der braungefärbten Flüssigkeit des Rückstandes ab. Durch mehrmals wiederholtes

krystallisiren aus Alkohol oder Aether wird es rein erhalten. Seine
be ist dann nur eine schwach gelbliche. Die braune Flüssigkeit,
der sich das Cerin abgeschieden hat, bildet, weiter eingedampft,
braune extractartige Masse, deren hauptsächlichste Bestandtheile
nannter Extractivstoff und Gerbsäure sind; feuchtes Lakmuspapier
le durch dieselbe roth gefärbt.

Wird die mit Weingeist extrahirte Rinde mit der acht- bis neun-
en Gewichtsmenge des angewendeten Korkes, Salpetersäure von
—1,35 spec. Gew. in einer Retorte behandelt, und die Einwir-
der Säure, welche im Anfange sehr energisch ist, später durch
des Feuer unterstützt, so wird die Rinde nach und nach zerstört
aufgelöst, mit Hinterlassung einer eigenthümlichen, weissen, flok-
, nicht weiter durch Salpetersäure zersetzbaren Substanz, und
ler Oberfläche der heissen Flüssigkeit scheidet sich eine flüssige,
sartige Masse ab, deren Menge zunimmt, in dem Verhältnisse,
er Kork verschwindet. Giesst man nach beendigter Lösung des
es, den Inhalt der Retorte noch heiss in eine Porzellanschale und
erkalten, so erstarrt die wachsartige Materie, und kann mit
tigkeit von der unterstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Aus
rer lässt sich nach dem Verdünnen mit Wasser der ungelöst ge-
ne weisse, flockige Körper durch Filtriren abscheiden. — Die-
erhalten erinnert an Payen's Lignin und Cellulose.

Verdunstet man das von dem flockigen Körper gesonderte Filtrat,
heidet sich aus demselben Korksäure in körnig krystallinischer
ab, verunreinigt durch Oxalsäure. Durch wiederholtes Auflösen
ssem Wasser und Erkaltenlassen, erhält man die Korksäure frei
xalsäure und vollkommen farblos. Die Korksäure, welche nur
rig in kaltem Wasser löslich ist, sondert sich beim Erkalten der
Flüssigkeit ziemlich vollständig ab, die Oxalsäure bleibt ge-
Besitzt die Mutterlauge, aus welcher der erste Theil der Kork-
krystallisirt ist, eine schwer flüssige, syrupartige Beschaffenheit,
diess ein Zeichen, dass dieselbe zur Erlangung einer weitern
Korksäure von neuem mit Salpetersäure erhitzt werden muss.
einiger Zeit scheidet sich wiederum eine Quantität Korksäure
d es bleibt eine geringe Menge einer bitter schmeckenden, gel-
utterlauge zurück.

erin, Korkwachs. — Das Korkwachs stellt, nach mehrmali-
mkrystallisiren aus Weingeist, schwach gelblich gefärbte, nadel-
Krystalle dar, die in siedendem Wasser erweichen, zusam-
ken und untersinken. In einem Glasrohre erhitzt, zersetzt es
ohne vorher zu schmelzen, in empyreumatisch riechende Pro-
der specifische Geruch des Acroleins war nicht bemerkbar.
tinblech erhitzt, entzündet es sich, brennt mit hell leuchtender
unter Verbreitung eines nicht unangenehmen Geruchs. Kali-
on 1,27 spec. Gew. bewirkt beim Kochen mit Korkwachs eine
rung seiner Farbe, ohne es zu lösen, aus der braun gefärbten
scheidet sich nach Zusatz einer Säure ein sehr geringer Nie-
g von brauner Farbe ab; Kalilauge von schwächerem specif.

Gewicht verhält sich eben so. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt und in eine eigenthümliche wachsartige Säure verwandelt, welche auf der Salpetersäure schwimmt. Sehr concentrirte Salpeters. bewirkt dieselbe Veränderung, das Product löst sich aber zum Theil in der Säure und wird durch Zusatz von Wasser daraus gefällt. Salzsäure bewirkt selbst in der Siedhitze keine bemerkbare Veränderung des Korkwachses; eben so wenig verdünnte Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Schwärzung aufgelöst und durch Wasser ein Zersetzungsproduct von schwarzbrauner Farbe gefällt.

Bei 100° C. enthält das Cerin:

C	75,63	75,52	25
H	10,55	10,49	40
O	13,82	13,99	3
	100,00	100,00	

Korkstoff, Suberin, Suber. — Mit diesem Namen hat man diejenige Materie bezeichnet, welche zurückbleibt, wenn man fein geraspelten Kork nach einander mit Weingeist, Aether, Wasser u. verdünnter Salzsäure so lange behandelt, bis jedes dieser Lösungsmittel nichts mehr aus demselben aufnimmt. Es bleibt dann ein röthlichgrauer Körper zurück, der die Form und physikalischen Eigenschaften des Korkes noch besitzt, auf Platinblech erhitzt, mit hellleuchtender Flamme brennt und den eigenthümlichen Geruch verbreitet, der sich beim Verbrennen des rohen Korkes zeigt. In einem Glasrohre erhitzt, giebt das Suberin empyreumatisch riechende Producte, wie der rohe Kork; beim Einäschern 0,5 pCt. Asche.

Diese Materie ist nicht rein darstellbar; sie enthält noch Korkwachs eingeschlossen, welches ihr durch blosse Digestion mit Aether und Weingeist nicht entzogen werden kann, welches sich aber nachweisen lässt, wenn man das Suberin der Einwirkung von Salpetersäure aussetzt, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und die ammoniakalische Lösung mit einer Säure im Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit trübt sich, und nach einiger Zeit scheidet sich Cerinsäure ab. Ferner enthält das Suberin noch einen stickstoffhaltigen Körper in geringer Menge, und die in Salpetersäure unlösliche Materie (Korkcellulose). Es besteht aus 67,8 C, 8,7 H, 2,3 N, 21,12 O.

Cerinsäure* nennt Dopping die wachsartige, flüssige Masse von bräunlichgelber Farbe, welche sich bei der Oxydation des Korkes auf der Oberfläche der Säure abscheidet. Sie ist ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Korkwachs, aus dem sie auch unmittelbar dargestellt werden kann. In ihrem chemischen Verhalten schliesst sie sich den fetten Säuren an. Behandelt man reines Korkwachs in der Hitze mit Salpetersäure, so wird es nach und nach flüssig, es entwickeln sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure, Kohlen-

* Nicht zu verwechseln mit der Cerainsäure von Hess.

ire, und in der von der Cerinsäure abfiltrirten Flüssigkeit lassen h geringe Mengen von Oxalsäure nachweisen.

Die unreine Cerinsäure, wie sie aus der Darstellung hervorgeht, d durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser, in welchem , wie in kaltem, unlöslich ist, von der anhängenden Salpetersäure einigt; durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Verdunsten des rats von den übrigen mechanischen Unreinigkeiten. Sie stellt dann e gelbbraune, etwas durchscheinende, wachsartige Masse dar, die on bei gelinder Wärme erweicht, und die, wenn sie alle Mittel- en vom starren zum flüssigen Zustande passirt hat, noch unter der dhitze des Wassers schmilzt. Auf Platinblech erhitzt, entzündet sich und brennt mit hell leuchtender Flamme; in einem Glasrohre Hitze ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Entwickelung empyreu- ischer Producte. In Ammoniak und Kalilauge ist die Cerinsäure ht löslich und wird durch Zusatz einer Säure daraus wieder ab- chieden. Mit Salpetersäure gekocht, erleidet sie keine weitere inderung, eben so wenig durch Salzsäure und verdünnte Schwefel- e. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Schwärzung tört. Sie geht mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche indungen ein; gegen Säuren verhält sie sich indifferent. Bei ' C. enthält sie:

C	64,92	64,65	42 =	3150,0	65,06
H	8,72	8,77	68 =	425,0	8,58
O	26,36	26,58	13 =	1300,0	26,36
	100,00	100,00	=	4875,0	100,00

Es wurden zwei Bleiverbindungen dargestellt. Die eine wurde lten, indem man die weingeistige Lösung der Cerinsäure mit Blei- erlösung so lange versetzte, als ein Niederschlag entstand; die te durch Vermischen einer Lösung der Cerinsäure in Ammoniak Bleizuckerlösung. Beide Niederschläge setzen sich leicht ab und n sich gut auswaschen. Die Menge der Basis wurde in diesen indungen durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure und Ent- ng der freien Schwefelsäure und Cerinsäure durch heissen Wein- bestimmt.

Das erste Salz enthielt bei 100°:

C	51,50	51,47	42	51,63
H	6,91	6,90	66	6,61
PbO	22,40	22,40	11	22,43
O	19,19	19,23	12	19,33
	100,00	100,00		100,00

Das zweite Salz bestand bei 100° aus:

C	35,50	35,39	42	35,65
H	4,86	4,80	66	4,57
O	13,36	13,53	12	13,32
PbO	46,28	46,28	3	46,64
	100,00	100,00		100,00

Vergleicht man die relative Anzahl der Aequivalente des Korkwachses mit der Formel der wasserfreien Cerinsäure, so lässt sich, wenn das vierfache Product der ersteren genommen wird, die Bildung der letzteren aus demselben leicht nachweisen. Nach Abzug der Cerinsäure blieben Kohlenstoff und Wasserstoff übrig:

100 C.	80 H.	12 O.	Korkwachs
42 C.	33 H.	12 O.	Cerinsäure
58 C.	47 H.		

Es lässt sich aber, wie oben erwähnt, bei der Oxydation des Korkwachses mit Salpetersäure die Bildung von Kohlensäure u. Oxalsäure nachweisen, und da die Entstehung von Wasser bei diesem chemischen Processe nicht in Zweifel zu stellen ist, so zerfällt demnach das Korkwachs durch die Behandlung mit Salpetersäure in Cerinsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser. Die Bildung anderer Producte konnte nicht aufgefunden werden.

Korkcellulose. Seines Verhaltens gegen Schwefelsäure, der Art und Weise seiner Bildung, und der hieraus hervortretenden Aehnlichkeit wegen, mit der von Payen aus der Holzfaser dargestellten Cellulose, belegt D. mit diesem Namen den unlöslichen, weissen, flokkigen Körper, der nach der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man erhält denselben rein, wenn er, nachdem die Cerinsäure abgenommen ist, mit Wasser so lange ausgewaschen wird, bis alle anhängenden Säuren entfernt und durch wiederholte Digestion mit starkem Weingeiste von diesem nichts mehr aufgenommen wird.

Die Korkcellulose ist unlöslich in kaltem und heissem W., Weingeist, Aether; — von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird sie nicht weiter verändert, eben so wenig von kaustischem Kali und Ammoniak; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit Leichtigkeit, ohne Veränderung der Farbe; — auf Platinblech erhitzt, entzündet sie sich, ohne vorher zu schmelzen und brennt mit hell leuchtender Flamme; — in einem Glasrohr erhitzt, entwickeln sich empyreumatisch riechende Producte, deren Geruch nichts Abweichendes von den gewöhnlichen zeigt, welche durch die trockne Destillation stickstofffreier Körper entstehen.

Die Bildung dieses Körpers bei der Oxydation des Korkes wurde schon von Chevreul bemerkt u. derselbe für Holzfaser gehalten, von andern Chemikern nicht angegeben, oder übersehen. Zwei Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Resultate:

C	44,80	45,01	12	44,91
H	6,05	6,06	20	6,11
O	49,15	48,93	10	48,98
	100,00	100,00		100,00

(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 286—298.)

stillationsproducte der Chinasäure, nach Woehler.

Eine Untersuchung der Destillationsproducte der Chinasäure, die
i nicht beendigt ist, hat zu folgenden Resultaten geführt:

A. Das halb liquide, halb krystallinische Product von der De-
ation der Chinasäure besteht in der Hauptsache 1) aus Benzoësäure,
us einer der salicyligen Säure oder Carbolsäure sehr ähnlichen
den, flüchtigen Säure, und 3) aus einem neutralen krystallisirba-
Körper.

B. Dieser letztere Körper krystallisirt in farblosen, sechsseiti-
Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.
st ausgezeichnet durch sein merkwürdiges Verhalten zu oxydiren-
Substanzen. Vermischt man seine Lösung mit aufgelöstem Eisen-
id, so färbt sie sich sogleich schwärzlich roth und nach wenigen
nblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit den prachtvollsten grü-
metallglänzenden Krystallnadeln. Gleich dem Eisenchlorid wir-
Chlor, Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd, chromsaures Kali.
dem Silbersalze wird dabei das Silber metallisch ausgeschieden,
lem chromsauren Salze grünes Chromoxyd.

C. Der so gebildete grüne Körper ist dem Murexid sehr ähn-
übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit; am ähnlichsten
Glanz und Farbe dem metallischen Goldgrün der Canthariden.
Akt seiner Bildung ist eines der glänzendsten Krystallisations-
omene. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich. Von Al-
wird er mit rother Farbe aufgelöst; beim Verdunsten krystalli-
r wieder in grünen Prismen.

D. Beim gelinden Erwärmen für sich oder mit Wasser zerlegt
lieser grüne Körper in eine farblose, krystallinische, in Wasser
ie Substanz und in das von Woskresensky entdeckte Chinoyl,
es sich sublimirt.

E. Uebergiesst man den grünen Körper mit schwefliger Säure,
it er sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der
ach dem Concentriren wieder die farblosen sechsseitigen Prismen
ält. Eben so wirkt Zinnchlorür.

F. Diese beiden Körper, den farblosen *B* und den grünen *C*,
nan unmittelbar aus dem Chinoyl hervorbringen, wenn man die-
r Einwirkung reducirender Materien, d. h. der Einwirkung von
rstoff im Ausscheidungszustande aussetzt. Tropft man in eine
gte Lösung von Chinoyl schweflige Säure oder Zinnchlorür in
er Menge, so erfüllt sie sich nach wenigen Augenblicken mit
achtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen. Auch ist diess
rtheilhafteste Bereitungsmethode dieses Körpers. — Eben so bil-
sich, wiewohl weniger rasch, wenn man in eine Chinoyllösung
lle von schwefelsaurem Eisenoxydul legt, wenn man in eine mit
ire schwach sauer gemachte Chinoyllösung Zink stellt oder den
ischen Strom hindurch leitet.

G. Mischt man die Chinoyllösung mit einem Ueberschusse von Zinnchlorür oder schwefliger Säure, so geht die Wirkung weiter und man erhält die farblosen sechsseitigen Prismen. Die einfachste Bereitungsmethode dieses letzteren Körpers ist, schweflige Säure in ein Gemenge von Wasser und Chinoyl zu leiten, bis sich letzteres ganz aufgelöst hat, und die Lösung zur Krystallisation abzudampfen. Die gebildete Schwefelsäure bleibt in der Mutterlauge und ist bei gelinder Wärme ohne Wirkung auf die Krystalle.

H. Die merkwürdigste Bildungsweise der grünen Krystalle ist durch wechselseitige Einwirkung des farblosen Körpers *B* und des Chinoyls. Vermischt man die Lösungen beider, so vereinigen sie sich augenblicklich zu den grünen Krystallen. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan verwandelt wird.

I. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so färbt sie sich sogleich roth, dann trübt sie sich und es schlägt sich in grosser Menge ein dunkler flockiger Körper nieder, der nach dem Trocknen eine dunkel olivengrüne, lockere Masse bildet, die einen schwachen mercaptanartigen Geruch besitzt. Dieser Körper ist mit tief gelbrother Farbe in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten bleibt er als eine schwarzgrüne, glänzende, amorphe Masse zurück. Er ist eine organische Schwefelverbindung und enthält über 19 pCt. Schwefel.

K. Die von diesem Körper abfiltrirte farblose Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten eine farblose, krystallisirende, aber leicht veränderliche zweite Schwefelverbindung, dadurch ausgezeichnet, dass aus ihrer Lösung in Wasser durch dieselben oxydirenden Einflüsse, wodurch aus dem Körper *B* die grünen Krystalle erzeugt werden, ein hellbrauner, fast wie Eisenoxydhydrat aussehender Körper gefällt wird, der eine dritte organische Schwefelverbindung ist. Er ist in Alkohol mit rothgelber Farbe löslich und scheint daraus krystallisiren zu können.

L. Leitet man Tellurwasserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so wird es sogleich zersetzt unter Fällung eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist reines Tellur. Das Chinoyl aber findet man in den farblosen krystallisirenden Körper *B* verwandelt.

M. Das Chinoyl ist $= C_{18} H_{10} O_8$ (Woskr.).
Der grüne Körper *C* $= C_{18} H_{10} O_8 + 2$ H.
Der farblose Körper *B* $= C_{18} H_{10} O_8 + 4$ H.
Die olivengrüne Schwefelverbindung $= C_{18} H_{10} O_8 + 2 H_2S$ (?).
(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 354—356.)

Combination der Darstellungen von *Kali tartaricum* und *Natron bicarbonicum*, nach Uterhank.

In dem Verhältnisse, wie Duflos in seinem chemischen Apothekerbuche angiebt, werden etwas zerkleinerte Weinsteinkrystalle in eine

assende Flasche geschüttet. Die Oeffnung der Flasche wird mit einem Pfropfen, durch welchen zwei Glasröhren genau anschliessend hindurchgehen, luftdicht verschlossen. Die kürzere bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre wird, indem man eine bodenlose Medicinflasche mittels eines Pfropfens darauf befestigt, in einen Trichter verwandelt. Die längere zweischenkelig gebogene Röhre wird mit ihrem längeren Schenkel in ein Zuckerglas, das zur Aufnahme des *Natrum carbonicum* bestimmt ist, bis auf dessen Boden hinuntergeführt. Um eine mögliche Verstopfung der Glasröhre zu vermeiden, kann eine perforirte Holzscheibe, durch deren Mitte die Glasröhre geleitet wird, in einer Entfernung eines halben Zolles vom Boden des Glases angebracht werden. Das Zuckerglas wird alsdann mit fast ganz zerfallenem und etwas zerriebenem *Natrum carbonicum* angefüllt und, nachdem im Anfange der Entwickelung die atmosphärische Luft fortgetrieben ist, mit einer nassgemachten, an der Glasröhre befestigten Blase luftdicht verschlossen. Die Lösung des kohlensauren Kalis wird nun kochend nach und nach auf den in der Entbindungsflasche befindlichen Weinstein gegossen und durch Hineinsetzen der Flasche in eine mit heissem Wasser gefüllte Schale und öfteres Erneuern des heissen Wassers die Entwickelung der Kohlensäure möglichst gleichmässig zu erhalten gesucht.

Durch Anwendung von 3 *Pfd.* Weinstein und 18 Unzen in 5 *Pfd.* Wasser gelöstem kohlensaurem Kali wurden regelmässig 20 Unzen des oben erwähnten einfach-kohlensauren Natrons in doppeltkohlensaures Natron verwandelt. *(Arch. der Pharm. XXXIII. p. 298—299.)*

Ueber die Anwendung der circularen Polarisation als Reagens auf Zuckerarten, von Ventzke.

Wir lassen hier die zunächst auf die praktische Anwendung des Apparates bezüglichen Fortsetzung folgen und zwar absichtlich mit aller Ausführlichkeit, weil sie eine vollständige Anleitung zu Prüfungen von Syrupen und Rohzuckern enthält, deren Werth zum grossen Theile in den Details liegt. Vorher erörtert der Verf. noch den Einfluss einiger Nebenstände.

Der Einfluss der Temperatur auf die Circular-Polarisation. An Rohrzuckerlösungen von 25 p. c. Gehalt hatte V. häufig die Beobachtung gemacht, dass eine bedeutende Temperaturerhöhung keinen Einfluss auf ihre Abweichung nach rechts hatte. Da eine sehr concentrirte Rohrzuckerlösung durch Erwärmung bedeutend an spec. Gewicht abnimmt, folglich auch der Einfluss dieser Abnahme auf die Polarisation um so augenfälliger sein musste, so machte er folgende Versuche:

1) Er nahm eine Rohrzuckerlösung, welche bei 17½° C. 1,343 wog, und beobachtete bei der Normallänge der Schicht = 234 Mm.

die Abweichung. Sie betrug 174° rechts. Hierzu wurde die Messingröhre benutzt, welche ein Ansatzrohr hat, um die sich ausdehnende Zuckerlösung aufzunehmen, welche man in der Röhre auf 80—85° C. erhitzte. Trotz dieser bedeutenden Temperaturerhöhung zeigte sich keine veränderte Abweichung, wie man doch hätte vermuthen sollen, da durch das verminderte specif. Gewicht jene geringer hätte sein müssen.

Um einen Vergleichungspunkt zu haben, erwärmte man obige Zuckerlösung bis auf 85° C. und fand, dass sie 1,306 hatte. Nun setzte man so viel Wasser zu, dass man eine Lösung von derselben Dichtigkeit bei 17½° hatte, und unterwarf sie in dem beschriebenen Rohre der Polarisation. Sie zeigte 156° Drehung nach rechts, also 18° weniger als die Lösung von 1,343, welche durch Erhitzung auf die Dichtigkeit von 1,306 gebracht war, mithin 0,037 verloren hatte.

Die Röhre konnte bei der angegebenen Temperaturerhöhung höchstens um 0,5 Mm. verlängert worden sein, was einer Vermehrung der Abweichung von etwa 0,3° entspricht, also wohl bei so concentrirten Lösungen noch in dem Bereiche der Beobachtungsfehler liegen dürfte.

Es fragte sich nun, wie sich Zucker, der eine Drehung nach links hat, unter solchen Umständen verhält.

b) V. bereitete sich einen solchen künstlich auf die von Mitscherlich (Berichte der Akademie zu Berlin, 1842. S. 150) angegebene Weise durch 2½stündiges Kochen von Rohrzucker mit Weinsteinsäure und Abscheidung derselben durch kohlensauren Kalk. Die Zuckerlösung hatte bei 18° C. 1,245 Dichtigkeit und gab bei Anwendung der beschriebenen Röhre eine Abweichung von 49° links. Auf 59—63° C. erhitzt, war die Drehung 23—24° links, also 25—26° geringer als bei 18°. Jetzt suchte V. das spec. Gew. dieser Zuckerlösung bei 58—62° auf; es war 1,210—1,215. Wurde sie nun so weit verdünnt, dass sie bei 18½° C. 1,212 zeigte, und nun die Drehung ausgemittelt, so ergaben sich 36,2° nach links.

c) Um nun einen natürlichen Fruchtzucker einem gleichen Verfahren zu unterwerfen und dabei auch zu sehen, ob die Gegenwart von Traubenzucker einen Einfluss ausübt, nahm V. einen aus Honig erhaltenen Fruchtzucker, der mit so viel Traubenzucker (ebenfalls aus Honig) gemengt war, dass seine Rotation noch nach links blieb. Er hatte bei 19° C. eine Dichtigkeit von 1,083 und zeigte eine Abweichung von — 12°, erhitzt bis auf etwa 60° C. — 8°.

Die Flüssigkeit hatte bei dieser Temperatur 1,070, und wenn sie so weit verdünnt war, dass sie bei 18° C. ebenfalls 1,070 zeigte, so war die Abweichung nach links 10°.

Die Resultate dieser Versuche machen es wahrscheinlich, dass, nach *a*, bei Zuckerlösungen, welche nach rechts polarisiren, gerade die durch die verminderte Dichtigkeit erzeugte geringere Abweichung durch die Wärme ausgeglichen wird. Umgekehrt wird es sich mit dem Zucker verhalten, welcher eine Drehung nach links bedingt. Hier ist der Einfluss der Wärme um so augenscheinlicher, da sie sich zu

er Verminderung, welche durch die Ausdehnung entsteht, noch hinzu ddirt.

Sonach scheint es wirklich, als ob die Wärme an sich stets ne Drehung nach rechts bewirke, die in einem bestimmten Verltnisse steht mit der Drehungsabnahme, welche durch die Ausdehng hervorgebracht wird, so dass jene bei der Circular-Polarisation ch rechts aufgehoben, bei der nach links verdoppelt wird, so hier bei der Beobachtung sehr merklich sein muss, dort aber nz verschwindet.

Da aber in praktischer Beziehung nur Zuckermengungen in Becht kommen, die eine Rechtsdrehung haben, jedenfalls die Temratur während der Beobachtung keinen Einfluss hat, so kann also unberücksichtigt bleiben.

Anders verhält es sich freilich mit der Bestimmung der Dichtigt der zu untersuchenden Zuckerlösungen. Hier muss, wenn irgend erlässige Ergebnisse erhalten werden sollen, stets eine gleiche zu nde gelegt werden, die schon oben zu 1,1056 bei 17½° C. (25 p. c. kergehalt) angenommen wurde. — Die Temperatur kann wohl nur schen 8 und 28° C. wechseln. Zu bequemer Ausmittelung, welche ıtigkeit die Normalflüssigkeit bei diesen Graden haben wird, theilt olgende Tabelle mit:

Tabelle A.

e C.	Dichtigkeit.	Grade C.	Dichtigkeit.	Grade C.	Dichtigkeit.
	1,1028	21	1,1048	14	1,1064
	1,1031	20	1,1050	13	1,1066
	1,1034	19	1,1052	12	1,1068
	1,1037	18	1,1054	11	1,1070
	1,1040	17	1,1058	10	1,1072
	1,1043	16	1,1060	9	1,1074
	1,1045	15	1,1062	8	1,1076

estimmung des Wassergehaltes und der unlöslichen e in den Zuckersorten. Rohzucker, Farine u. s. w. führen skopisches Wasser, so wie unlösliche Stoffe, theils aus dem rohr, theils als zufällige Verunreinigungen mit sich. Es fragt ob diese Verluste ohne weiteres durch Anwendung des Aräome- n bestimmen sind? V. hat vielfältige vergleichende Versuche hr abweichenden Sorten Rohzucker gemacht und sowohl durch ung als Abscheidung der unlöslichen Stoffe durch Filtriren diese e zu bestimmen gesucht und dann mit dem procentischen Ge- n trockner Substanz, welche das Aräometer angab, verglichen ts gefunden, dass diese Frage hinreichend genau für den Fabrik- durch das Aräometer beantwortet werden kann.

ispielweise führt V. die weiter unten speciell durchgeführte chung eines sehr braunen Manilla-Rohzuckers an, welcher

Wasser	5,52 p. c.
unlösliche Stoffe	0,33 —
Verlust	5,85 p. c.

Das Aräometer giebt 6 p. c. an und V. hält diese Angabe für richtiger als das Resultat der Untersuchung, denn es hält äusserst schwer, selbst bei wochenlangem Trocknen, alles anhängende Wasser aus so klebrigen Zuckern wie dieser Manilla zu entfernen.

In der Tabelle *B.* ist 1 Th. des zu prüfenden Zuckers in 3 Th. Wasser gelöst angenommen. Sie weist nach, wie viel trockner Zucker in der zu untersuchenden Probe bei der gleichzeitig auszumittelnden spec. Dichtigkeit und Temperatur in 100 Th. enthalten ist.

Der Tabelle *C* ist eine Lösung von 3 Th. Syrup in 7 Th. W. zu Grunde gelegt. Sie giebt den Wassergehalt in 100 Th. des zu prüfenden Syrups an. Man kann sie auch benutzen für Zucker oder Syrupe, die bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden sind, und wo es von Interesse sein kann, den Wassergehalt kennen zu lernen. Sobald man ihn jedoch unter 14 p. c. vermuthet, kann man die Auflösungen machen, wie sie die Tabelle *B* verlangt, und dann diese benutzen. Auf diese Weise ergänzen sich beide Tabellen.

Der procentische Gehalt an Syrupzucker in Mengung mit Rohrzucker. Fast gleichzeitig mit V's. Versuchen über den Einfluss der Wärme auf die wässrigen Zuckerlösungen bei freiem Luftzutritte hat Soubeiran seine Studien über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Indem V. hauptsächlich die Operationen der Zuckerfabriken im Auge behielt, weicht sein Verfahren darin ab, dass er das verdampfende W. nicht condensirte und in die Zuckerlösung zurückfliessen liess, sondern es durch steten Zufluss destillirten Wassers ersetzte. Diese Abweichung scheint die Verschiedenheit in den Resultaten zu bedingen, denn niemals konnte V. eine Drehung nach links hervorbringen, selbst durch 40stündiges starkes Kochen eines grünen Bastersyrups, der also schon mehrere Kochungen in der Fabrik durchgemacht hatte. Er zeigte keinen Absatz von Ulminsubstanzen, eben so wenig liess sich Rohrzucker durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nachweisen, denn die Polarisation blieb nach Anwendung derselben = 0. Noch ferner gekocht, fing dieser Syrup an, durch hellbraune Ulminsubstanzen getrübt zu werden, und es zeigte sich eine Drehung von einigen Graden nach rechts. (Schluss folgt.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Ueber die neue Ausgabe der preussischen Pharmakopöe. Die kürzlich mitgetheilten Bemerkungen von Klose veranlassen Herrn Dr. Bley zu folgenden Bemerkungen:

Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass der Arzneischatz bis dahin noch eine Menge Mittel in sich begreift, welche zum grossen Theil als Ballast anzusehen sind, dass aber unter der im vorstehenden Aufsatze aufgeführten Reihe, welche ausscheiden sollen, auch

anche wirksame Mittel enthalten sind, kann nicht bezweifelt werden, ihin möchten gehören:

Cortex Angusturae, *Cort. Chinae ruber*, *Ol. Origani* ·etici, *Extract. Ratanhiae*, *Sal thermarum Carolinarum*, em. *Sabadillae*, *Radix Saponariae*, *Rad. Tormentillae*, cidum *phosphoricum purum*, *Aq. Asae foetidae*, *Aqua* ub. *Idaei*, *Carbo spongiae*, *Chinium* und *Cinchoninum sul*· uricum, *Elixir e Succ. Liquiritiae*, *Emplastr. aromatic.* mii, *Hyoscyami et Meliloti*, *Extract. Cantauri min.*, *Cha*· millae, *Graminis*, *Millefolii*, *Aconiti*, *Arnicae*, *Bella*· nnae, *Calami*, *Chinae*, *Pimpinellae*, *Marrubii*, *Chinae* igide *parat.*, *Valerianae frigid. paratum*, *Ferri poma*· n, *Ferrum oxydulat. nigr.*, *Kali causticum*, *Liquor Hy*· argyri *nitric.*; *Ol. camphoratum*, *Ol. Jecor. aselli*, *Spe*· s *ad cataplasma*.

C. Chin. rub. ist manchem Arzte ein schätzbares Mittel und ch seinen reichen Gehalt an Chinin und Cinchonin gerechtfertigt; *Origani* gilt immer noch als Mittel gegen Zahnweh; *Extract.* anh. von vielen Aerzten sehr gerühmt; eben so das freilich theure . *thermar. Carolinar.*; *Acidum phosphoricum* dürfte wohl achtet der Ausmerzung immer in Gebrauch bleiben; *Aq. Rub.* ei ist eines der bessern destillirten Wasser, wenn es mit wenig ngeist dargestellt wird, die gedachten Pflaster werden nicht allein Aerzten, sondern *E. aromaticum* auch vom Publikum oft ver·. Die angeführten Extracte sind zum Theil die noch am meisten tuchlichen und sicher auch wirksamsten, wenn sie, wie gewiss meist, zweckmässig bereitet sind; *Ol. Jecoris* ist bereits ein ·tes Volksarzneimittel. Soll der Apotheker viele dieser Mittel mehr halten, so werden sie bald in den Kaufläden der Krämer den sein, und das nicht reichliche Brod des Apothekers so noch geschmälert und Pfuscherei befördert werden. Aber noch viele e werden sich davon nicht trennen wollen; so ist die Ausscheidenn nur eine auf dem Papiere bestehende, also eine halbe regel, und diese taugen nichts. Wer wird aber den Apotheker ie Ausscheidung eines Theils seines darin eingelegten Kapitals ädigen?

eu aufgenommen sollen werden: *Herb. Ballotae lanatae*; wird nach seinem chemischen Gehalte sicher durch das ver· *Herb. Marrubii* ersetzt; *Folia bucco* wurden und werden emals gebraucht. *Flores stöchados* werden in Gasthäusern en Fuhrleuten zur Zierde ihrer Hüte gegeben, aber der Apo·setzt in 10 Jahren wohl kaum eine Unze davon ab. — *Aqua rill.* möchte wohl wenig mehr an Wirksamkeit besitzen, als *ub. Idaei? Extr. Sennae* wird sicher ein Mittel, das we·noch als *Extractum Fumariae* gebraucht werden dürfte. Herr Dr. Klose wünscht, dass statt des *Emetinum colora*·ur das reine eingeführt werden möchte, so scheint derselbe n wissen, dass das reine ein sehr kostbares Mittel ist, welches

in arzneilicher Hinsicht wohl wenig mehr Wirksamkeit als das *coloratum*, welches viel wohlfeiler herzustellen ist, leisten dürfte, und theure Arzneimittel sind doch den meisten der Herren Aerzte nicht erwünscht, wofür die gegenwärtigen Verordnungen des grössten Theiles derselben die sprechendsten Belege geben.

Wenn man bei Herausgabe der neuen Pharmakopöe die vielfachen zum Theil triftigen Bemerkungen benutzen würde, welche über die vierte Ausgabe erschienen sind, so steht zu hoffen, dass das neue Werk ein eben so geschätztes werden wird, als es die dritte Ausgabe war. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 339—340.)

Personal-Notiz. Herr Dr. A. Buchner sen. in München ist auf sein Ansuchen der Stelle eines Mitgliedes des Medicinal-Ausschusses für Oberbaiern enthoben, dieselbe dem Prof. Dr. Kaiser an der polytechnischen Schule übertragen u. Herr Apotheker Walz in Speier zum Mitgliede des Medicinal-Ausschusses für Rheinbaiern ernannt worden.

Kleinere Mittheilungen.

Chemische Untersuchung der *Impatiens noli tangere*. Nach Mueller enthalt. 100 Th. trockn. Pulver der Blätter dieser Pflanze 2,04 Chlorophyll und Oel, 15,25 bittern, harzigen, brechenerregenden Stoff, 1,42 Wachs, 4,77 Harz, 1,06 Zucker, 7,24 Gummi, 4,96 eisenbläuenden Gerbstoff, 3,68 eisengrünenden Gerbstoff, 10,33 Eiweiss, 30,66 Pflanzenfaser, 17,49 Salze (Kalk, Kali, Magnesia, Kieselerde, Eisenoxyd, Schwefels., Kohlens., Phosphors., Chlor). Der brechenerregende Stoff, welcher zum Theil schon durch Aether, besser durch Alkohol ausgezogen wird und den der Verf. Impatiinid nennt, ist jedenfalls noch complexer Natur. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 277—286.)

Unterschwefels. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Frisch gefälltes Hg_2O löst sich nach Rammelsberg in Unterschwefels. auf und die Lösung giebt beim Verdampfen ein weisses, krystallinisches Salz, welches 74,78 p. c. Hg_2O enthält, also neutral und wasserfrei ist, sich in W. schwer, in verdünnter Salpetersäure leicht löst, durch Kochen mit W. geschwärzt, durch Alkalien zersetzt wird und in der Hitze metall. Quecksilber, Schwefels. und schwefels. Quecksilberoxyd giebt. — Digerirt man HgO mit Unterschwefelsäure, so krystallisirt beim Verdampfen das Oxydulsalz und freie Schwefelsäure bleibt zurück. Bei Ueberschuss von HgO erhält man jedoch ein bas. Salz als gelblich-weisses, durch Kali zersetzbares, in verdünnter Salzs. lösliches, in der Hitze zischendes und z. Th. in Metall und schwefels. Quecksilberoxydul zerfallendes Pulver. Dasselbe enthält 80,84 HgO u. 20,05 S_2 O_5, ist also = 5 HgO + 2 S_2 O_5. (*Pogg. Ann. LVIII. p.* 472—474.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

31. Mai 1843. № 24.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Anwendung der circularen Polarisation als Reagens auf Zuckerarten, von VENTZKE. (Beschluss). — Ueber die analytische Anwendung schwefligsaurer Salze, von BERTHIER.

KL. MITTH. Analyse des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe, von WILL und FRESENIUS. — Analyse des Natronsalpeters aus Peru, von HOFSTETTER, — Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau.

Ueber die Anwendung der circularen Polarisation, als Reagens auf Zuckerarten, von VENTZKE (Schluss).

Sollte es wohl noch bezweifelt werden können, dass hier, wie in den vielen durch SOUBEIRAN angeführten Fällen, der Syrup u. Fruchtzucker (SOUBEIRAN's Chylariose) sich in Traubenzucker verwandeln? — Ein bis zur wieder anfangenden Rechtsdrehung gekochter Syrup hat stets nach Monaten einen Absatz von Traubenzucker-Krystallen gegeben, und wenn man Rohrzucker auch nur 32 Stunden so mit Wasser kochte, dass dieses, wie bei SOUBEIRAN, sich sammt der erzeugten Ameisensäure condensirte und zurückfloss, so wurde die ganze Masse nach 4—6 Wochen fest durch den krystallisirenden Traubenzucker, gemengt mit Fruchtzucker, ganz analog den Erscheinungen, die sich bei Kochung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure zeigen.

SOUBEIRAN beobachtete stets bei langer Kochung ein Zurückgehen der Drehung von links nach rechts. Wodurch anders als durch Erzeugung von Traubenzucker ist diese bedeutende Rechtsdrehung erklärlich, wenn man nicht das allerunwahrscheinlichste annehmen will, nämlich eine Rückbildung in Rohrzucker? Jedenfalls muss vermuthet werden, dass, wenn die sich erzeugende Ameisensäure in der Flüssigkeit bleibt, sie als Contact-Substanz einen Einfluss ausüben kann, der dem anderer Säuren analog ist. Es spricht daher noch nichts entscheidend gegen die Erzeugung eines besonderen, nicht polarisirenden Zuckers, den V. Syrupzucker genannt hat und der auch noch nach

Mitscherlich's Vermuthung entsteht, wenn trockner Rohrzucker bei 160° geschmolzen wird.

Mögen nun fernere Versuche diesen für die Technik wichtigen Gegenstand weiter aufklären; immer wird es erlaubt sein, zur Zeit anzunehmen, dass alle in einer Fabrik zur Untersuchung kommenden Zucker und Syrupe ausser einigen färbenden und stickstoffhaltigen Substanzen und zufälligen Beimischungen nur hauptsächlich Mengungen von Rohr- und Syrupzucker sein werden, deren Verhältniss zu einander durch die Polarisation auszumitteln sein dürfte.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob Syrupzucker, dem Rohrzucker in gewissen procentischen Verhältnissen zugesetzt, diesen in eben dem Maasse weniger nach rechts polarisiren macht? Um hierüber zur Gewissheit zu kommen, versetzte man farblose Syrupzuckerlösung von der Normaldichtigkeit von 1,1056 mit einer Rohrzuckerauflösung von derselben Dichtigkeit, so dass hiervon 20, 40, 60 oder 80 p. c. in der Masse enthalten waren, und fand, dass die Rechtsdrehung völlig übereinstimmend blieb mit dem Gehalte an Rohrzukker.

Nun war es ohne Schwierigkeit, den Apparat so einzurichten, dass ohne weitere Tabellen oder Rechnungen sogleich der Procentgehalt an Rohrzucker abgelesen, also auf eine bequeme Weise ausgemittelt werden konnte. Da reiner Rohrzucker 56° giebt, Syrupzucker = 0 ist, so befestigte V. auf die Axe des Prismas E^1 (Figur 14 Taf. II 1842) ein Rad von 90 Zähnen, das in ein zur Seite angebrachtes Getriebe von 14 Zähnen greift, welches also eine ganze Umdrehung macht, während das Prisma 56 Grade des Kreises beschreibt. Denn 56 verhält sich zu 360 (der Gesammtzahl der Grade) wie 14:90. Auf das Getriebe ist eine Scheibe L befestigt, welche in 100 Grade getheilt ist. Der festsitzende Zeiger bei L wird also jedesmal die Procente an Rohrzucker anzeigen, welche einer bestimmten Drehung des Prismas entsprechen.

Speciell durchgeführte Beispiele.

1. *Grüner Bastern-Syrup.* *a*) Abwägung. Die Gefässe, worin sie geschieht, sind Glascylinder mit Fuss und flachem Rande, etwa 9,5″ hoch und 1,9″ weit. Auf den Rand ist eine dicke Glasplatte gut aufgeschliffen und kann durch einen Bügel mit Presschraube fest aufgedrückt werden, so dass der Cylinder in jeder Richtung bewegt werden kann, ohne dass Flüssigkeit verschüttet werden oder Verdunstung Statt finden kann. Man mittelt vorläufig, und als für immer dienend, ungefähr aus, wie weit der Cylinder durch 100 Gr. Syrup gefüllt wird, und bemerkt die Stelle durch einen Feilstrich. Die Wage muss bei einer Belastung von 600 Gr. noch auf einige Mgr. genau sein und die Schalenarme, der bequemen Einfüllung wegen, eine Länge von etwa 15″ haben.

Jetzt wird zur Bestimmung des Wassergehaltes des Syrups der wohlgetrocknete Cylinder nebst Glasplatte auf die Wage gebracht, zur Ermittelung der Tara.

Sie sei 213,500 Gr.

Der Cylinder, bis zum Feilstrich mit Syrup gefüllt, hat nun Brutto 317,575 —

Folglich ist das Gewicht des Syrups Netto 104,075 —

Zur Anwendung der Tab. *C* werden zu 3 Theilen Syrup 7 Theile Wasser gesetzt, also 3 : 7 = 104,075 zu 242,841 —

Das gesammte Gewicht, welches also auf die Wage gelegt werden muss, beträgt 317,575 + 242,841 = 560,416 Gr.

Das Zuwägen des Wassers geschieht leicht so, dass man erst etwa 5 Gr. von den Gewichten zurücknimmt, das ungefähr erforderliche Quantum W. zugiesst, dann das zurückgesetzte Gewicht wieder aufstellt und das nun noch fehlende Wasser durch eine Pipette mit feiner Oeffnung zutröpfelt, wodurch man die Unannehmlichkeit leicht vermeidet, zu viel Wasser zuzusetzen. Die Methode, eine bestimmte Menge Syrup abzuwägen und das Wasser dem Maase nach zuzusetzen, ist nicht zu empfehlen.

Jetzt wird die Glasplatte aufgesetzt und durch den Bügel festgeschraubt, worauf die Auflösung durch Schütteln befördert wird, so lange, bis man gewiss überzeugt ist, dass an den Wänden des Glases kein Syrup mehr haftet, was leicht Statt findet und nicht übersehen werden darf. Bei Rohzuckern lösen sich die schmierigen Klümpchen oft sehr langsam auf.

b) Bestimmung des Wassergehaltes. Hierzu benutzt V. ein Aräometer, welches von 1,0800—1,1100 reicht und so gearbeitet ist, dass 5 Zehntausendtheile bequem abgelesen, die dazwischen liegenden Theile noch annähernd abgeschätzt werden können. Ferner ein Thermometer nach Celsius, dass nur von 0—40° getheilt zu sein braucht.

Nachdem sich die Luftblasen aus der Lösung bei ruhigem Stehen entfernt haben, wird der Cylinder geöffnet und sogleich das Aräometer langsam eingesenkt, so das man es nicht eher loslässt als bis es schwimmt. Es zeigt 1,0985.

Zugleich wird die Temperatur ermittelt. Sie ist 21°.

Die Tabelle zeigt für 1,098 bei 21° 21,7 p. c. Wasser
— 1,099 — — 20,9 — — —

Differenz 0,8 p. c.

Auf ein halbes Tausendtheil kommen also 0,4 in Abrechnung, giebt 21,7 minus 0,4 = 21,3 p. c. Wassergehalt als Resultat des Versuches.

c) Bestimmung des Rohrzuckergehaltes. Es werden ungefähr 120 Gr. des Syrups in etwa eben so viel Wasser gelöst und dann auf die bereits beschriebene Weise entfärbt. Hierzu gehören bei sehr dunkel gefärbten Körpern, wozu die hier untersuchte Gattung stets zu rechnen ist, Cylinder von 2—3 Fuss Länge bei etwa 1 Zoll Durchmesser. Will man gern mit geringeren Mengen Syrup arbeiten und dadurch die beschwerliche Entfärbung sich erleichtern, so muss man ein Aräometer von kleineren Dimensionen benutzen. Bei seiner

Anwendung bedarf es aber um so grösserer Vorsicht in der Bestimmung der Normaldichtigkeit. Diese wird, nachdem die Temperatur genau ermittelt ist, nach Maassgabe der Tabelle *A* auf die Weise genommen, dass man so lange Wasser zu der entfärbten Syruplösung zusetzt, bis sie erreicht ist.

Sie zeige nun eine Temperatur von 22°, mithin muss die Normaldichtigkeit nach der Tabelle 1,1045 sein.

Der Cylinder wird, um alle Verdunstung bei nicht sofortiger Füllung der Röhren zu vermeiden, mit der Glasplatte bedeckt.

Da bei Verdünnung der Lösung bis zur Normaldichtigkeit das Aräometer öfters eingesenkt werden muss, so hat man es beim Herausnehmen in W. zu stellen und vor dem Wiedergebrauche stets sorgfältig abzuwaschen und mit einem reinen leinenen Lappen abzutrocknen. Zumal bei Anwendung des so bequemen kleinern Aräometers ist diese Vorsicht genau zu beobachten, weil sonst leicht Irrthümer von mehreren Procenten veranlasst werden können.

Jetzt wird ein Beobachtungsrohr von der Normallänge von 234 Mm. mit der eben bereiteten Syruplösung von 1,1045 gefüllt und in den Apparat gebracht, so wie es a. a. O. beschrieben ist. Die Vergleichsflüssigkeit von indigsaurem Eisenoxyd in dem Rohre *M* wird ebenfalls nach der Lampenflamme gerichtet, und wenn man nun mit beiden Augen in einer Entfernung von 4—6″ zugleich durch das Prisma E^1 und durch *M* sieht, so wird man durch Drehung des erstern nach rechts genau die Färbung von Roth im Beobachtungsrohre hervorbringen können, die mit der constanten in *M* übereinstimmt. Nun kann der Gehalt des Syrups unmittelbar auf der beschriebenen Kreisplatte *L* abgelesen werden. Er beträgt 60,75 p. c. an Rohrzucker. Diess ist natürlich für trockne Substanz gerechnet.

Es ist oben ermittelt worden, dass dieser Syrup 21,3 p. c. an Wasser, mithin 78,7 p. c. Rohrzucker und Syrupzucker enthält. 100 Theile trockne Substanz geben nach der eben gemachten Beobachtung 60,75 p. c. Rohrzucker und 39,25 p. c. Syrupzucker.

Es enthalten 78,7 Th. also 47,81 Rohrzucker
und 30,89 Syrupzucker,
dazu die 21,30 Wasser,

giebt 100,00 des untersuchten Syrups.

2. *Ordinairer brauner Manilla-Rohzucker.* Bei Untersuchung eines jeden Rohzuckers ist es erstes Erforderniss, eine möglichst richtige Durchschnittsprobe zu erhalten. Diese wird zur Ermittelung ihres Gehaltes an Wasser und unlöslichen Stoffen erst so behandelt, wie V. beim Syrup zur Bestimmung seines Wassergehaltes gezeigt hat, nur dass hier zum Gebrauch der Tab. *B* 3 Theile Wasser auf 1 Theil Zucker genommen werden, also nur etwa 80 Gr. des letztern in den Cylinder zu füllen sind.

Das genaue Nettogewicht sei 78,380 Gr.,
so muss an Wasser zugesetzt werden 235,140 —

Diese Lösung zeige nun 1,098 bei 21° C., so weist die Tab. *B* bei dieser Temperatur und Dichtigkeit

94 p. c. Zuckergehalt nach.

Es sind also 6 — an Wasser und Unreinigkeiten darin.

In den meisten Fällen klärt sich die Auflösung nicht ganz durch Stehenlassen. Feine Theilchen von gleichem specifischem Gewicht mit der Flüssigkeit bleiben darin schweben. Diess kann ihr Volumen, nicht ihre Dichtigkeit vermehren. Man erhält ein genügend richtiges Resultat, wenn die Lösung 24 Stunden ruhig steht, bevor das Aräometer angewandt wird.

Der Gehalt an Rohrzucker wird wie oben beim Syrup ausgemittelt. Vor dem Entfärben muss aber die Auflösung völlig klar gemacht werden, was, wenn es nicht durch blosses Filtriren geschehen kann, durch Aufkochen mit etwas frischem Blute oder geschlagenem Eiweiss bewerkstelligt werden muss, denn absolute Klarheit ist zur Beobachtung unumgänglich nöthig, weil noch so gering opalisirende Flüssigkeiten in einer Schicht von 234 Mm. das weisse Licht roth erscheinen lassen, also die richtige Bestimmung des Farbentones durchaus hindern.

Die Temperatur, wobei die Normaldichtigkeit genommen werden soll, sei 13°, so muss nach Tab. *A* erstere 1,1066 sein.

Diese Flüssigkeit, der Polarisation wie oben unterworfen,

zeigt 89 p. c. Rohrzucker
also 11 — Syrupzucker } trockne Substanz,

mithin enthalten die obigen 94 p. c. Rohzucker:

83,66 p. c. Rohrzucker,
10,34 p. c. Syrupzucker,

94,00 p. c. Rohzucker ohne Wasser und Unreinigkeiten (6 p. c.).

Es fragt sich nun, wie viel Syrup und Zucker, wie solche in den Handel kommen, wird dieser Manilla-Zucker liefern?

Werden die Resultate des oben untersuchten Basternsyrups zu Grunde gelegt, so ergiebt sich Folgendes:

Der Basternsyrup bestand aus 39,25 p. c. Syrupzucker
und 60,75 p. c. Rohrzucker.

Der Manilla-Zucker enthält 10,34 p. c. Syrupzucker. Es werden also diese 10,34 p. c. 16 Theile Rohrzucker bedürfen, um den Syrup des Handels darzustellen, denn:

$$39{,}25 : 60{,}75 = 10{,}34 : 16{,}0.$$

Das richtige Verhältniss von Syrup und Zucker wird daher erhalten, wenn diese 16 p. c. von 83,66 p. c. abgezogen und den 10,34 p. c. zugelegt werden. Mithin stellt sich das Verhältniss folgendermaassen:

67,66 Zucker
26,34 Syrup } trockne Substanz

94,00.

Werden nun noch die 21,3 p. c. Wasser des verkäuflichen Syrup in Rechnung gebracht, und also die Gleichung

78,7 : 21,3 = 26,34 : 7,13

angewandt, so erhält man 26,34 + 7,13 = 33,47 an Syrup, daher sich das Endresultat folgendermaassen stellt:

67,66 p. c. verkäuflicher Zucker,
33,47 p. c. — Syrup,
101,13 p. c.

Es hiesse ein ganz fremdes Princip in diese Untersuchungen hineinbringen, wenn die verschiedenen Abzüge, welche bei der Fabrikation nothwendig noch Statt finden werden, hier noch Berücksichtigung finden sollten. Jede Fabrik wird da anders zu rechnen haben und es dürfte ihr genügen, wenn die Hauptfrage bis auf $^1/_2$ — $^3/_4$ p. C. genau durch das hier beschriebene Verfahren gelöst werden kann.

Tabelle B.

Procente an Rohrzucker.

Specifisches Gewicht.

Grade n. C.	8	9	10	11	12	13	14	15
1,088	82,0	82,2	82,4	82,6	82,8	83,0	83,2	83,4
89	83,0	83,2	83,4	83,6	83,8	84,0	84,2	84,4
90	84,0	84,2	84,4	84,6	84,8	85,0	85,2	85,4
91	85,0	85,2	85,4	85,6	85,8	86,0	86,1	86,3
92	86,0	86,1	86,3	86,5	86,7	86,9	87,1	87,3
93	86,9	87,1	87,3	87,5	87,7	87,9	88,0	88,2
94	87,9	88,0	88,2	88,4	88,6	88,8	89,0	89,2
95	88,8	89,0	89,2	89,4	89,6	89,8	89,9	90,1
96	89,8	90,0	90,1	90,3	90,5	90,7	90,8	91,0
97	90,7	90,8	91,0	91,2	91,4	91,6	91,7	91,9
98	91,6	91,7	91,9	92,1	92,3	92,5	92,6	92,8
99	92,5	92,6	92,8	93,0	93,1	93,3	93,4	93,6
100	93,3	93,4	93,6	93,8	94,0	94,2	94,3	94,5
101	94,2	94,3	94,5	94,7	94,9	95,1	95,2	95,4
102	95,1	95,2	95,4	95,6	95,8	96,0	96,1	96,3
103	96,0	96,1	96,3	96,5	96,7	96,9	97,0	97,2
104	96,9	97,0	97,2	97,4	97,6	97,8	98,0	98,1
105	97,8	98,0	98,1	98,3	98,5	98,7	98,8	99,0
106	98,7	98,8	99,0	99,2	99,4	99,6	99,7	99,9
107	99,6	99,7	99,9					

	16	17	18	19	20	21	22	23
1,088	83,6	83,8	84,0	84,2	84,5	84,7	85,0	85,2
89	84,6	84,8	85,0	85,2	85,5	85,7	86,0	86,2
90	85,6	85,8	86,0	86,2	86,4	86,7	86,9	87,1
91	86,5	86,7	86,9	87,2	87,3	87,6	87,9	88,1
92	87,5	87,7	87,9	88,1	88,3	88,5	88,8	89,0
93	88,4	88,6	88,8	89,0	89,2	89,5	89,8	90,0
94	89,4	89,6	89,8	90,0	90,2	90,4	90,7	90,9
95	90,3	90,5	90,7	90,9	91,1	91,3	91,6	91,8
96	91,2	91,4	91,6	91,8	92,0	92,2	92,5	92,7
97	92,1	92,3	92,5	92,7	92,9	93,1	93,3	93,5
98	92,9	93,1	93,3	93,5	93,7	94,0	94,2	94,4
99	93,8	94,0	94,2	94,4	94,6	94,8	95,1	95,3
100	94,7	94,9	95,1	95,3	95,5	95,7	96,0	96,2
101	95,6	95,8	96,0	96,2	96,4	96,6	96,9	97,1
102	96,5	96,7	96,9	97,1	97,3	97,5	97,8	98,0
103	97,4	97,6	97,8	98,0	98,2	98,4	98,7	99,0
104	98,3	98,5	98,7	98,9	99,1	99,3	99,6	99,8
105	99,2	99,4	99,6	99,8				

	24	25	26	27	28
1,088	85,5	85,7	86,0	86,3	86,6
89	86,4	86,6	86,9	87,2	87,5
90	87,4	87,6	87,9	88,2	88,5
91	88,4	88,6	88,8	89,1	89,4
92	89,2	89,5	89,8	90,1	90,4
93	90,2	90,4	90,7	91,0	91,3
94	91,1	91,3	91,6	91,9	92,2
95	92,0	92,2	92,5	92,8	93,1
96	92,9	93,1	93,3	93,6	93,9
97	93,7	93,9	94,2	94,5	94,8
98	94,6	94,8	95,1	95,4	95,7
99	95,5	95,7	96,0	96,3	96,6
100	96,4	96,6	96,9	97,2	97,5
101	97,3	97,5	97,8	98,1	98,4
102	98,2	98,4	98,7	99,0	99,3
103	99,2	99,4	99,6	99,9	

Tabelle C.

3 Theile Syrup in 7 Theilen Wasser.

Procente an Wasser.

Specifisches Gewicht.

Grade n. C.	1,080	81	82	83	84	85	86	87
28	34,4	33,6	32,7	31,9	31,3	30,4	29,6	28,7
27	34,7	33,9	33,0	32,2	31,5	30,7	29,9	29,0
26	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9	30,1	29,2
25	35,2	34,3	33,5	32,7	31,9	31,1	30,3	29,5
24	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1	31,3	30,5	29,7
23	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5	30,7	29,9
22	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9	30,1
21	36,1	35,2	34,3	33,5	32,7	31,9	31,1	30,3
20	36,3	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1	31,3	30,5
19	36,5	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5	30,7
18	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9
17	36,9	36,0	35,1	34,3	33,5	32,7	31,9	31,0
16	37,1	36,2	35,3	34,4	33,6	32,8	32,0	31,2
15	37,3	36,4	35,5	34,6	33,8	33,0	32,2	31,4
14	37,5	36,6	35,7	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5
13	37,6	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7
12	37,8	36,9	36,0	35,1	34,2	33,4	32,6	31,8
11	38,0	37,1	36,2	35,3	34,4	33,6	32,8	32,0
10	38,1	37,2	36,3	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1
9	38,3	37,4	36,5	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3
8	38,5	37,6	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5

	1,088	89	90	91	92	93	94	95
28	27,9	27,1	26,3	25,5	24,8	24,1	3,	22,5
27	28,2	27,4	26,6	25,8	25,1	24,4	23,6	22,8
26	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6	23,8	23,0
25	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5	24,8	24,0	23,2
24	28,8	28,0	27,2	26,4	25,7	25,0	24,2	23,4
23	29,0	28,2	27,4	26,6	25,9	25,2	24,4	23,6
22	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6	23,8
21	29,5	28,6	27,8	27,0	26,2	25,4	24,7	24,0
20	29,7	28,8	28,0	27,2	26,4	25,6	24,9	24,2
19	29,9	29,0	28,2	27,4	26,6	25,8	25,1	24,4
18	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6
17	30,2	29,4	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5	24,8
16	30,4	29,5	28,7	28,0	27,1	26,3	25,6	25,0
15	30,5	29,7	28,9	28,1	27,3	26,5	25,8	25,1

14	30,7	29,9	29,0	28,3	27,4	26,6	25,9	25,2
13	30,9	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3
12	31,0	30,2	29,4	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5
11	31,2	30,4	29,6	28,8	28,0	27,2	26,4	25,7
10	31,3	30,5	29,7	29,0	28,2	27,4	26,6	25,8
9	31,5	30,7	29,9	29,1	28,3	27,5	26,7	25,9
8	31,7	30,9	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0

	10,96	97	98	99	100	101	102	103
28	21,7	21,0	20,2	19,5	18,8	18,1	17,3	16,6
27	22,0	21,2	20,5	19,8	19,1	18,4	17,6	16,9
26	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6	17,8	17,1
25	22,4	21,7	20,9	20,1	19,4	18,7	18,0	17,2
24	22,6	21,9	21,1	20,3	19,6	18,9	18,2	17,4
23	22,8	22,1	21,3	20,5	19,8	19,1	18,4	17,6
22	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6	17,8
21	23,2	22,4	21,7	20,9	20,1	19,4	18,7	18,0
20	23,4	22,6	21,9	21,1	20,3	19,6	18,9	18,2
19	23,6	22,8	22,1	21,3	20,5	19,8	19,1	18,4
18	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6
17	24,0	23,2	22,5	21,7	20,9	20,2	19,5	18,8
16	24,1	23,3	22,6	21,8	21,0	20,4	19,7	19,0
15	24,3	23,5	22,8	22,0	21,2	20,5	19,8	19,1
14	24,4	23,7	22,9	22,2	21,4	20,6	19,9	19,2
13	24,6	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3
12	24,8	24,0	23,2	22,5	21,7	20,9	20,2	19,5
11	25,0	24,2	23,4	22,7	21,9	21,1	20,3	19,6
10	25,1	24,3	23,6	22,8	22,0	21,3	20,5	19,8
9	25,2	24,5	23,7	22,9	22,2	21,4	20,6	19,9
8	25,3	24,6	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0

	1,104	105	106	107	108	109	110
28	15,8	15,1	14,4	13,7	13,0	12,3	11,6
27	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3	12,6	11,9
26	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5	12,8	12,1
25	16,5	15,7	15,0	14,3	13,6	12,9	12,2
24	16,7	15,9	15,2	14,5	13,8	13,1	12,4
23	16,9	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3	12,6
22	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5	12,8
21	17,2	16,5	15,7	15,0	14,3	13,6	12,9
20	17,4	16,7	15,9	15,2	14,5	13,8	13,1
19	17,6	16,9	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3
18	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5
17	18,0	17,3	16,5	15,8	15,0	14,3	13,6
16	18,2	17,4	16,7	16,0	15,2	14,4	13,7
15	18,4	17,6	16,9	16,1	15,4	14,6	13,9
14	18,5	17,7	17,0	16,2	15,5	14,8	14,1

13	18,6	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2
12	18,8	18,0	17,3	16,5	15,8	15,0	14,3
11	18,9	18,2	17,5	16,7	16,0	15,2	14,5
10	19,0	18,3	17,6	16,9	16,2	15,4	14,7
9	19,2	18,5	17,7	17,0	16,4	15,6	14,8
8	19,3	18,6	17,8	17,1	16,5	15,8	15,0

(Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p. 101—116.)

Ueber die analytische Anwendung schwefligsaurer Salze, von Berthier.

Die schwefelige Säure und ihre Salze haben schon seit längerer Zeit analytische Anwendung gefunden; Berthier selbst hat sie zu Darstellung von Titanoxyd und Zirkonerde in eisenfreiem Zustande, zu Trennung des Chroms von Eisen, Thonerde und Beryllerde empfohlen und ihre Wirkung auf die Schwefelmetalle auseinandergesetzt; neuerdings wieder hat Wöhler auf die Anwendung derselben zu Bestimmung von Jod und Kupfer, und zu Erkennung der phosphorigen Säure (Centralbl. 1842. S. 222), Wackenroder auf ihre Anwendung als Reagens auf andere Säuren aufmerksam gemacht (ibid. S. 738).

Berthier erwähnt zuvörderst, dass schwefligsaurer Baryt und Strontian in Wasser fast gar nicht, in schwefliger Säure sehr wenig löslich sind, dass kohlensaurer Kalk leicht von schwefliger Säure gelöst wird, obgleich das schwefligsaure Kalksalz in reinem Wasser fast unlöslich ist und aus seiner Lösung in schwefliger Säure beim Kochen in körnigen Krystallen abgeschieden wird. Gebrannte Magnesia löst sich ebenfalls leicht in schwefliger Säure; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen und liefert beim Verdampfen farblose Prismen. Yttererde wird, als Hydrat und als Carbonat, leicht von schwefliger Säure gelöst; die Lösungen ihrer Salze werden durch schwefligsaure Alkalien in der Kälte nicht getrübt, beim Kochen aber fällt der ganze Yttererdegehalt als ein in Wasser unlösliches, in schwefliger Säure lösliches basisches Salz heraus. Beryllerde verhält sich ganz wie Magnesia. Alaunerde löst sich nur als feuchtes Hydrat in schwefliger Säure auf, beim Kochen fällt sie als reines, gallertartiges, leicht auszuwaschendes Hydrat wieder nieder, welches beim Trocknen zu einem weissen Pulver wird. Schwefligsaure Alkalien mit Säureüberschuss fällen die Alaunerdesalze in der Kälte nicht, vollständig aber in der Siedehitze. Durch Ammoniakzusatz wird der grösste Theil der aus einer schwefligsauren Lösung abgeschiedenen Alaunerde wieder aufgelöst, fällt aber beim Kochen wieder nieder. Phosphorsaure Alaunerde wird aus ihren Lösungen durch Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak vollständig niedergeschlagen, dagegen fällt aus arsensaurer Alaunerde unter gleichen Umständen nur das Alaunerdehydrat nieder und alles andere bleibt als arsenige Säure in Auflösung.

Zirkonerde und Titansäure werden selbst als feuchte Hydrate nur sehr wenig von schwefliger Säure aufgenommen und in der Siedhitze fällt auch das Wenige aufgelöst wieder nieder. Zirkon- und Titanlösungen werden in der Kälte durch schwefligsaures Ammoniak nicht getrübt, kocht man aber bis zu vollständigem Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure, so fallen beide in leicht filtrirbarem, und nach gehörigem Auswaschen mit heissem Wasser von schwefliger Säure vollkommen freiem Zustande vollständig nieder. Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak löst sich in der Kälte leicht in schwefliger Säure und beim Kochen fällt alles Uran als gelbes und körniges basisch schwefligsaures Salz heraus. Die Lösungen der gelben Uransalze werden durch schwefligsaures Ammoniak in der Siedhitze (nicht in der Kälte) ebenfalls gefällt. Wolframsaures Ammoniak wird durch Ueberschuss von schwefliger Säure nicht verändert und durch Uebersättigung der Flüss. mit Schwefelsäure fällt die Wolframsäure ganz unverändert nieder, selbst in der Hitze. Dagegen wird molybdänsaures Ammoniak durch schweflige Säure schnell blau, ohne Bildung eines Niederschlages, und die blaue Lösung kann in verschlossenen Gefässen concentrirt werden, ohne sich zu trüben oder zu entfärben. — Chromoxydul löst sich als Hydrat und Carbonat mit grüner Farbe in schwefliger Säure auf, wenn man es in viel Wasser anrührt und dieses mit schwefliger Säure übersättigt. Die Lösung lässt im Kochen alles Chrom als grünes, körniges, basisch schwefligsaures Salz fallen. Ammoniak und kohlensaure Alkalien trüben die Lösung nicht, färben sie aber dem essigsauren Chromoxyd ähnlich. Schwefligsaure Alkalien fällen selbst in der Siedhitze Chromoxydsalze nicht. — Lässt man durch eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali schwefligsaures Gas streichen, so entsteht ein brauner Niederschlag von Chromoxyd, der bald grün wird und sich allmählig wieder auflöst; zuletzt erhält man eine Lösung, in welcher Schwefelsäure, Unterschwefelsäure und schweflige Säure vorhanden sind; kocht man dieselbe, so entwickelt sich schweflige Säure und alles Chrom fällt als basisch schwefligsaures Chromoxydul nieder. Die Lösung des sauren chromsauren Kalis wird durch schweflige Säure augenblicklich grün gefärbt und ohne Trübung in ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd verwandelt; auch beim Sieden entsteht keine Trübung.

Kohlensaures Ceroxydul löst sich leicht in schwefliger Säure. Cersalze werden in der Kälte durch schwefligsaure Alkalien nicht getrübt, aber in der Siedhitze, wie die Yttererdesalze, als weisses und körniges basisches Salz vollständig gefällt. Lanthan und Didym, wenn sie wirklich in dem aus Cerit dargestellten kohlensauren Ceroxydul vorhanden sind, verhalten sich also in dieser Beziehung wie das Cer. Kohlensaures Manganoxydul wird von schwefliger Säure aufgelöst; verjagt man aber den Ueberschuss durch Erhitzung, so fällt ein in Wasser kaum, in schwefliger Säure aber lösliches basisches Salz nieder. Gleiches findet statt bei Erhitzung von Manganoxydulsalzen mit schwefligsaurem Kali. Schwefligsaures Ammoniak fällt die

Mangansalze selbst in der Hitze nicht. Höhere Manganoxyde werden bekanntlich durch schweflige Säure reducirt, wobei diese selbst zum Theil zu Schwefelsäure und Unterschwefelsäure wird.

Feuchtes Eisenoxydhydrat löst sich schnell in schwefliger Säure auf, die anfangs rothe Lösung entfärbt sich später gänzlich. Eisenoxydsalze werden durch schwefligsaure Alkalien intensiv roth gefärbt, beim Erhitzen verschwindet die Farbe sogleich und selbst in der Kälte nach einiger Zeit. Es bilden sich Schwefelsäure und Eisenoxydul. Vermeidet man Luftzutritt, so trüben sich die Lösungen selbst durch Sieden nicht; lässt man sie aber nach Austreibung des Säureüberschusses an der Luft stehen, so werden sie wieder röthlich und ein braunrothes basisches Oxydsalz fällt nieder. Die Lösung des schwefligsauren Eisens wird durch Ammoniak nur zum Theil, bei hinreichendem Säureüberschuss wahrscheinlich gar nicht gefällt, aber nach dem Ammoniakzusatz wird durch Schwefelwasserstoffsalze das Eisen vollständig niedergeschlagen; vor dem Ammoniakzusatz entsteht durch Zusatz eines Schwefelwasserstoffsalzes nur ein lösliches unterschwefligsaures Salz. — Feuchtes phosphorsaures Eisenoxyd löst sich mit Hülfe der Wärme langsam in schwefliger Säure und schwefligsaurem Ammoniak auf. Eine Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd wird durch schwefligsaures Ammoniak anfangs gefällt, aber im Kochen löst sich der Niederschlag wieder auf; hatte man das Eisenoxydsalz vorher durch schwefligsaures Gas zu Oxydulsalz reducirt, so bewirkt dann schwefligsaures Ammoniak in keinem Falle eine Trübung. Arseniksaures Eisenoxyd verhält sich eben so, nur ist es leichter löslich, weil es sogleich in arsenigsaures Eisenoxydul verwandelt wird.

Kobalt- und Nickelsalze werden selbst durch längeres Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak nicht getrübt, mit schwefligsaurem Kali erleiden sie aber eine unvollständige Fällung in Form eines basischen Salzes, welches beim Auswaschen noch basischer wird.

Geglühtes Kupferoxyd wird schon in der Kälte schwach von schwefliger Säure angegriffen, schnell in der Wärme; es entsteht eine blaue Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und eine cochenillrothe, unlösliche, schuppige, 80 p. c. des angewendeten Kupferoxyds betragende Substanz. Kohlensaures Kupferoxyd wird unter Aufbrausen und Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd von schwefliger Säure aufgelöst, aber das Salz zersetzt sich allmälig, besonders im Sonnenlichte und in der Wärme, die Lösung wird blau und setzt einen rothen schuppigen Niederschlag ab. — Die Lösungen der Kupferoxydsalze werden durch schweflige Säure weder in der Kälte noch in der Hitze verändert, von schwefligsauren Alkalien aber ohne Fällung grün gefärbt. Die grünen Lösungen werden in der Hitze schnell, allmälig auch bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt; es bildet sich ein krystallinischer, glänzend cochenillrother Niederschlag, und wenn das schwefligs. Alkali im Ueberschusse war, bleibt fast kein Kupfer in der Auflösung. — Der rothe Niederschlag ist bekanntlich wasserhaltiges schwefligsaures Kupferoxydul. In der Hitze giebt er W., schweflige Säure und einen Rückstand von dunkelrothem Kupferoxydul. An feuch-

ter Luft geht er allmälig in ein Gemenge von neutralem und basisch schwefelsaurem Kupferoxyd über. Er ist fast unlöslich in Wasser, löslich in schwefliger Säure, Salzsäure und Ammoniak; von Schwefels., selbst verdünnter, wird er sogleich zersetzt unter Abscheidung sehr fein vertheilten glanzlosen, dunkelrothen metallischen Kupfers und Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Zinnchlorür wird durch schwefligs. Ammoniak als weisses basisches Salz, jedoch nur in der Siedhitze vollständig, gefällt. Der Niederschlag giebt bei längerem Kochen mit Wasser seine ganze S. ab und wird zu blassgelbem wasserfreiem Zinnoxydul. Dass unter gewissen Umständen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinnchlorür auch Schwefelzinn gebildet wird, wissen wir durch Girardin.

Brechweinstein wird selbst bei fortgesetztem Kochen durch schwefligsaures Ammoniak nicht getrübt.

Zinkoxyd löst sich in schwefliger Säure auf, im Sieden lässt die Lösung ein basisches Salz fallen, welches sich durch fortgesetztes Kochen zu zersetzen scheint. Zinksalze werden selbst in der Hitze nicht durch schwefligsaures Ammoniak getrübt.

Quecksilberchlorid wird in der Wärme schnell durch schwefligsaures Ammoniak zersetzt; es setzt sich zuerst Calomel in glänzenden Schüppchen ab, welche aber durch fortgesetztes Erhitzen mit schwefligsaurem Ammoniak weiterhin vollständig reducirt werden. Das reducirte Quecksilber vereinigt sich durch Erhitzen mit Salzsäure zu Kügelchen.

Salpetersaures Silber wird durch schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien fast vollständig gefällt; der Niederschlag von schwefligsaurem Silberoxyd ist dem Chlorsilber sehr ähnlich, in Wasser ganz, in schwefliger Säure fast unlöslich; er wird durch Essigsäure nicht, wohl aber durch Mineralsäuren zersetzt. In Ammoniak löst er sich auf. Durch Kochen mit W. oder Trocknen bei 100° geht er in metallisches Silber und schwefelsaures Silberoxyd über; durch Kochen mit schwefligs. Alkalien wird er vollständig reducirt. Wenn man eine mit schwefligsaurem Ammoniak versetzte ammoniakalische Lösung von Chlorsilber kocht, so wird alles Silber als mattes weisses Pulver metallisch abgeschieden; auch durch blosse Erhitzung mit schwefligsaurem Ammoniak wird frisch gefälltes Chlorsilber vollständig reducirt. Das gefällte Silber muss mit Ammoniak ausgewaschen werden, wenn es ganz rein sein soll.

Goldsalze werden selbst in der Kälte auf der Stelle durch schweflige Säure und ihre Salze reducirt; die Lösung wird erst bläulich im durchfallenden Lichte und beim Erhitzen fällt das Gold als braunes Pulver nieder.

Platinchlorid wird in der Hitze langsam durch schweflige S., schnell durch schwefligsaure Alkalien entfärbt; dabei bleibt die Lösung klar, wenn kein Ueberschuss von schwefligsaurem Salze vorhanden ist; im entgegengesetzten Falle entsteht ein weisser körniger N. — wahrscheinlich Kalium, (oder Ammonium-) Platinchlorür, — der sich in vielem warmem W. auflöst. In der Kälte wird Platinchlorid

durch einen Ueberschuss von schwefligs. Alkali sogleich gefällt, als Kalium- (Ammonium-) Platinchlorid; erhitzt man diesen Niederschlag mit einer Auflösung von schwefligs. Alkali, so löst er sich unter Entfärbung auf und nach dem Erkalten setzt sich dann der erwähnte weisse Niederschlag ab.

Auf die oben erzählten Thatsachen gründen sich nun folgende analytische Methoden, welche der Verf. vorschlägt:

Alaunerde und Beryllerde. Sind beide in schwefelsaurer Lösung vorhanden, so kann man vorläufig durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak zur concentrirten Lösung den grössten Theil der Alaunerde als Ammoniakalaun abscheiden; dann versetzt man die decantirte und verdünnte Flüssigkeit mit schwefligsaurem Ammoniak im Ueberschusse und kocht bis zu völligem Aufhören der Entwickelung von schwefliger Säure; die Alaunerde fällt dann vollständig nieder und die Beryllerde bleibt in der Lösung, aus der sie durch Ammoniak gefällt werden kann. — Man kann auch beide Erden zusammen durch Ammoniak fällen, den feuchten Niederschlag in schwefliger Säure auflösen und durch Kochen der Lösung die Alaunerde abscheiden. Eben so lassen sich Alaunerde und Magnesia trennen.

Yttererde und Cerium können von Beryllerde ganz so wie Alaunerde getrennt werden. Bei diesen Versuchen fand sich in einer aus Gadolinit abgeschiedenen Yttererde noch ziemlich viel Beryllerde.

Alaunerde oder Yttererde von Eisen kann man dadurch scheiden, dass man die Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt, oder die frisch gefällten Hydrate in schwefliger Säure auflöst, dann zum Kochen erhitzt, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat und alle Alaunerde oder Yttererde niedergefallen ist. Man hat dann nur Eisenoxydul in Auflösung; beim Filtriren und Kochen ist deshalb die Luft möglichst abzuhalten, damit sich der Niederschlag nicht durch neugebildetes Eisenoxyd verunreinige. Wenn das Eisen an Phosphorsäure gebunden ist, so geht diese mit in den Niederschlag, nicht aber Arsensäure.

Ganz auf gleiche Weise kann man Alaunerde und Yttererde von Mangan, Kobalt und Nickel trennen.

Zirkonerde und Titansäure lassen sich von Eisen nicht durch unmittelbare Behandlung mit schwefliger Säure vollständig reinigen; man muss das Eisen entweder vorher in Sulfür verwandeln oder sich des schwefligsauren Ammoniaks bedienen, indem man den Niederschlag in Salzsäure löst, die Lösung möglichst genau durch Ammoniak neutralisirt und dann mit schwefligsaurem Ammoniak kocht, bis keine Trübung mehr erfolgt; das Eisen bleibt allein in Auflösung, ohne Spur von Zirkon oder Titan.

Uran wird von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. Zink durch Kochen der Auflösung mit schwefligsaurem Ammoniak getrennt, wobei es allein niederfällt. Uran und Eisen allein könnte man auch scheiden, indem man beide zusammen durch kohlensaures Alkali fällte, den Niederschlag in schwefliger Säure auflöste u. die Lösung kochte.

Von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink würden nur sehr kleine Mengen auf letztere Art auch abgeschieden werden.

Sind Chrom und Eisen zusammen vorhanden, so fällt man beide durch ätzendes oder kohlensaures Ammoniak, behandelt dann den Niederschlag mit schwefliger Säure in leichtem Ueberschusse, wobei alles Eisen und wenig Chrom in Auflösung geht, der grössere Theil des Chroms aber als basisches Salz zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird dann bis zur Entfärbung gekocht, wobei sie alles aufgelöste Chrom fallen lässt. Aus der Lösung entfernt man dann die schweflige Säure durch Kochen, oder durch eine Mineralsäure, und fällt dann das Eisen durch Alkalien oder auch unmittelbar durch Schwefelwasserstoffammoniak. — Enthält eine Chromlösung gleichzeitig eine hinreichende Menge Alaunerde, so fallen beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak beide zusammen vollständig nieder. Man kann diess benutzen, um das Chrom von Eisen, Mangan u. s. w. scharf zu trennen, indem man die zu behandelnde Auflösung mit Alaun versetzt und dann mit schwefligsaurem Ammoniak kocht, bis sie keinen grünlichen Stich mehr zeigt. Der Niederschlag enthält nur Chrom und Alaunerde ohne Spur der anderen Metalle; löst man ihn in kalter Aetzkalilauge auf und kocht dann die Lösung, so fällt das Chrom nieder und die Alaunerde bleibt allein gelöst.

Phosphorsäure kann vom Eisen dadurch getrennt werden, dass man das phosphorsaure Eisen in Salzsäure auflöst, die Lösung mit Alaun und schwefligsaurem Ammoniak versetzt, und kocht. Es fällt phosphorsaure Alaunerde nieder und das Eisen nebst etwa vorhandener Arsensäure (als arsenige Säure) bleibt in Auflösung.

Kocht man eine Auflösung, welche Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink enthält, mit schwefligsaurem Ammoniak, so fällt das Kupfer allein als rothes basisches Sulfit nieder. Dieses Mittel würde sehr passend für Analyse des Messings sein. Auch aus phosphorsaurem und arseniksaurem Kupferoxyd wird das Kupfer auf diese Weise vollständig abgeschieden, wenn man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak kocht. Gleichen Effect würde in Bezug auf Blei das Kochen einer salpetersauren Auflösung von phosphors. oder arseniks. Bleioxyd mit schwefligs. Ammoniak haben.

Aus einer salzsauren, durch Ammoniak neutralisirten Lösung von Zinn und Eisen wird beim Kochen mit schwefligs. Ammoniak nur das Zinn gefällt. Wollte man Zinn u. Antimon trennen, so müsste man beide in Salzsäure lösen, Weinsäure zusetzen, mit W. verdünnen und nun mit schwefligs. Ammoniak kochen. Das Zinn wird wieder allein niederfallen.

Gold kann von Kupfer und von Platin leicht durch Kochen der Lösung mit schwefliger Säure getrennt werden, wobei das Gold allein reducirt wird. *(Annal. de Chim. et de Phys. trois. Sér. T. VII.* 1843. *Janv. p.* 74—87.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe, von Will und Fresenius. Das W. hat 10½° C., ist klar, sehr perlend, von salzigem, prickelndem, hinterher bitterlichem Geschmacke und einem spec. Gew. = 1,011993. In 16 Unzen enthält es: 41,36 cub." oder 18,43 Gr. Kohlensäure, 84,46 Gr. Chlornatrium, 2,20 Chlorkalium, 6,00 Chlormagnesium, 9,51 Chlorcalcium, 0,223 schwefels. Kalk, 9,797 kohlens. Kalk, 0,046 kohlensaure Magnesia, 0,89 kohlens. Eisenoxydul, 0,125 Kieselerde. In Summa 112,753 Gran. (*Ann. der Chem. u. Ph. XLV. p.* 341—349.)

Analyse des Natronsalpeters aus Peru, von Hofstetter. In 100 : 94,291 salpeters. Natron, 1,99 Chlornatrium, 1,993 Wasser, 0,239 schwefelsaures Kali, 0,426 salpeters. Kali, 0,858 salpeters. Magnesia, 0,203 in W. unlöslicher Rückstand. (*Ann. der Ch. u. Ph. XLV. p.* 340.)

Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau. Bolley fand in 1000 Th. dieses Wassers (ausser 3—4 Volumenprocent freier Kohlens.) 31,198 feste Theile, nämlich: 22,0135 schwefelsaure Magnesia, 7,0356 schwefels. Natron, 1,2692 schwefelsauren Kalk, 0,1042 schwefels. Kali, 0,4604 Chlormagnesium, 0,101 quells. Magnesia, 0,0324 kohlens. Magnesia, 0,1133 kohlens. Kalk, 0,0107 Eisenoxyd, 0,0277 Alaunerde, 0,0302 Kieselerde. (*Ann. der Ch. u. Ph. XLV. p.* 318—325.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Glashafen mit Deckelkorke,

die sich vorzüglich zum Dispensiren und Aufbewahren von stark riechenden, oder Feuchtigkeit anziehenden Pulvern, Pillen, u. s. w. eignen, haben in der neuern Zeit eine zweckmässigere und gefälligere Form erlangt, und empfehlen wir solche zu nachstehenden ermässigten Preisen:

	bis incl.	ʒβ	3vj	ʒj	ʒjβ	ʒjj	ʒjjj	u. s. w.
pro Dutzend	18 Sgr.	20 Sgr.	20 Sgr.	22½ Sgr.	25 Sgr.	30 Sgr.		

ebenso:

Fayence-Krucken (konische Form)

von fester Beschaffenheit und vorzüglicher Weisse

No.	00.	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
pro Dutzend	2½	3,	4,	5,	6,	7,	8,	9,	10,	12,	15,	20 Sgr.

J. F. Luhme & Comp.

Magazin chemischer, physikalischer und pharmaceutischer Apparate etc.

Berlin, Kur-Strasse No. 51.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. Juni 1843. № 25.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Hydrate der Wasserstoffsäuren, von Bineau. — Beiträge zur Kenntniss des Theins und der Substanzen, welche dasselbe enthalten, von Stenhouse. — Ueber die Säuren des Chlors, von Millon. — Form der Niederschläge, nach Harting und Marchand.

KL. MITTH. Spec. Gew. des Kohlensäuregases, Kohlenoxydgases und Sauerstoffgases, nach v. Wrede.

Ueber die Hydrate der Wasserstoffsäuren, von Bineau.

Chlorwasserstoffsäure durch Hitze concentrirt enthält stets noch 16 Aeq. Wasser, dagegen kann sie durch Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur bis auf 12 Aeq. gebracht werden; Brom- und Jod-Wasserstoffsäure, durch Hitze concentrirt, halten noch 10 u. 12 Aeq. Wasser zurück, bei gewöhnlicher Temperatur lassen sie sich bis auf 9 Aeq. concentriren und eben so viel Aeq. hält jodhaltige Jodwasserstoffsäure selbst nach fortgesetztem Kochen zurück. Fluorwasserstoffsäure lässt sich durch Kochen nicht über 4 Aeq. Wasser concentriren. Die Wasserstoffsäuren enthalten also überhaupt Wassermengen, welche sich mit der Ansicht, die Säurehydrate als salzartige Verbindungen zu betrachten, nicht wohl vertragen wollen. Auffallend ist ferner, dass die Bromwasserstoffsäure, sonst stets das Mittelglied zwischen Chlor- und Jodwasserstoff bildend, in Bezug auf das Wasser davon abweicht. — Der Verf. fand ferner, dass Brom und Jod in den entsprechenden Wasserstoffsäuren innerhalb gewisser Grenzen in festen Proportionen aufgelöst werden. Bromwasserstoffsäure löst dreimal so viel Brom auf, als sie selbst enthält; Jodwasserstoffsäure aber nur eine der in ihr schon enthaltenen gleiche Menge Jod. Die Bromwasserstoffsäure giebt beim Kochen sowohl, als selbst beim Stehen an der Luft den Bromüberschuss leicht wieder ab, während die mit Jod gesättigte Jodwasserstoffsäure sich durch Kochen so weit concentriren lässt, bis endlich in der Flüssigkeit 4 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Jodwasserstoff vorhanden sind. — Die Eigenthümlichkeit der Wasserstoffsäuren, in der

Kälte sich weiter concentriren zu lassen, als beim Kochen, erklärt sich zwar aus der Tension ihrer Dämpfe, ist aber doch bemerkenswerth, weil sich kein Seitenstück dazu findet. Die Zersetzung, welche Salzsäure und Bromwasserstoffsäure im Kochen erfahren, macht es nicht unwahrscheinlich, dass bei ihrer Destillation ein fortwährendes Zerfallen in W. und Säure und Wiederzusammensetzen bei der Condensation Statt finde; so dass also die Dämpfe dieser Säuren nur als Gemenge von Wasserdampf und Säuredampf anzusehen sind. Die Dichtigkeiten dieser Dämpfe sprechen ganz dafür, denn sie würden, unter Voraussetzung unzersetzter chemischer Verbindung, zu den ganz irrationellen Volumen-Verhältnissen Cl $^1/_{18}$ H $^1/_{18}$ + H $^8/_9$ O $^4/_9$ und Br $^1/_{12}$ H $^1/_{12}$ + H $^5/_6$ O $^5/_{12}$ führen. — Die auf die einzelnen Säuren bezüglichen wesentlichen Details sind folgende:

Chlorwasserstoffsäure. Bereits seit Dalton wissen wir, dass durch längeres Kochen jede Salzsäure endlich auf einen constanten Concentrationsgrad gebracht wird, dessen spec. Gew. bei + 15° = 1,101 ist und welcher bei 107°,5 bis 112° kocht, je nach der Form und Substanz der angewendeten Gefässe. Der Verf. hat den Chlorgehalt dieser Säure wiederholt bestimmt und gefunden, dass sie 20,1—20,4 p. c. reelles Chlorwasserstoffgas enthält; die Formel $Cl_2 H_2$ + 16aq fordert 20,17. Beim Kochen verwandelt sich die Salzsäure — indem sie dabei das Glas der Gefässe leicht angreift — in einen Dampf, dessen Vol. = der Summe der Volumina ist, welche wasserfreie Salzsäure und Wasserdampf für sich eingenommen haben würden. Sieben mit Glasgefässen nach Dumas' Methode angestellte Versuche ergaben die Dichtigkeit des Salzsäuredampfes zu 0,75; 0,736; 0,702; 0,748; 0,723; 0,727; 0,717. Dagegen gaben die nach der Methode von Gay-Lussac, welche den Säureüberschuss und die längere Berührung der Dämpfe mit dem Glase zu vermeiden gestattet, angestellten Versuche 0,688; 0,690; 0,686. Die Rechnung würde für ein Gemenge von 1 Vol. Salzsäuredampf und 16 Vol. Wasserdampf ohne Condensation 0,695 verlangen. — An feuchter Luft raucht dieses Salzsäurehydrat beständig. Bei mittlerem Feuchtigkeitsgrade kann man die Säure lange in offenen Gefässen stehen lassen, ohne dass sich ihre Concentration wesentlich ändert; in sehr feuchter Luft verdünnt sie sich merklich, in sehr trockner dagegen concentrirt sie sich von selbst. — Bei der grossen Leichtigkeit, mit der man sich das Salzsäurehydrat mit 16 Aeq. Wasser stets verschaffen kann, wenn man käufliche Salzsäure bis auf 13—14° B. verdünnt und dann bei gelindem Feuer umdestillirt, wobei die ersten Antheile des Destillats beseitigt werden und die Destillation nicht bis zur Trockne fortgesetzt wird (wodurch ein Chlorbaryumzusatz ganz umgangen werden kann), eignet sich dieses Hydrat vorzüglich zu alkalimetrischen Versuchen.

Lässt man das vorige Hydrat der Salzsäure unter Glasglocken neben Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bemerkt man schon eine Verstärkung der Säure auf 23—25 p. c. reellen Säuregehalt; mit Anwendung von Aetzkali kommt man noch etwas weiter, auch mit gleichzeitiger Anwendung von Schwefels. und Aetzkalk. Das

Maximum der Concentration wird aber erreicht, wenn man durch die Säure bei 20° B. einen durch Chlorcalcium getrockneten Strom von Luft oder Kohlensäuregas leitet; nach 10 Tagen zeigte die Säure noch 18° B., nach 4 Monaten nur 16°,5, nach 6 Monaten 16°,4—16°3 und nun fand keine weitere Abnahme Statt. Mehrere Analysen zeigten, dass die so erhaltene Säure 25,4 p. c. reelles Chlorwasserstoffgas enthielt; die Rechnung nach $Cl_2 H_2 + 12aq$ fordert 25,2. Das spec. Gew. dieses Hydrats ist = 1,128 bei + 14° C. u. bei 0,76 Bar. kocht es bei 106°.

Bromwasserstoffsäure. Eine gesättigte Lösung des Gases in Wasser verdünnt sich etwas durch Destillation, während verdünnte Lösungen sich durch Erhitzung concentriren lassen. Durch längeres Kochen kommt man ebenfalls auf ein festes Hydrat von einem spec. Gew. = 1,486 bei 20°, welches an der Luft schwach raucht, bei 126° kocht. Die Analysen ergaben darin durch Sättigung mit Kalkwasser 47,1—47,4, durch Sättigung mit Kali 46,1—46,8, durch Fällung des Broms mit Silbersolution 46,9 p. c. reelle Säure; die Formel $Br_2 H_2 + 10aq$ fordert 46,83. Das spec. Gew. des Dampfes fand man nach Gay-Lussac's Methode = 0,973—0,976; die Rechnung fordert unter gleichen Voraussetzungen, wie bei der Salzsäure 0,975.

Durch Verdunstung in trockner Luft oder im Vacuo neben Aetzkali concentrirt sich auch diese Säure, und man erhält Producte mit 48,7—50,1 p. c. reeller Säure; die Formel $Br_2 H_2 + 9aq$ fordert 49,46.

Concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure löst so viel Brom auf, dass die Farbe der Lösung mit der des reinen Broms übereinkommt. Wird die so gesättigte Lösung mit Wasser versetzt, so wird viel Brom abgeschieden und man erhält eine wässrige Lösung, von 3 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Bromwasserstoff. Da diese Lösung an der Luft allmälig das aufgelöste Brom ganz entweichen lässt, so ergab sich aus zwei mit dem Arsen-Chlorometer angestellten Versuchen (vor u. nach dem Entweichen), dass die Flüssigkeit 7,5 p. c. Bromwasserstoff und 22,9 p. c. Brom enthält. Concentrirtere bromhaltige Bromwasserstoffsäure enthält bis 75 p. c. Brom. — Auch Jod löst sich in Bromwasserstoffsäure besser, als in Wasser; doch nicht über 3—4 p. c.

Jodwasserstoffsäure. Auch wässrige Jodwasserstoffsäure kommt stets durch längeres Kochen auf einen bestimmten Concentrationsgrad. Diese Säure hat ein spec. Gew. = 1,7 bei 15°, kocht bei 128° und enthält 56,2—57,2 p. c. reelle Jodwasserstoffsäure (Rechnung nach $J_2 H_2 + 11aq$ 56,26); das spec. Gew. des Dampfes ist = 1,20 (Rechnung 1,203). Verdunstung in der Kälte scheint die Jodwasserstoffsäure auf keinen andern Concentrationsgrad zu bringen. Nach längerer Behandlung mit einem Strome trocknen Wasserstoffgases fand man in der Säure noch 57,1 p. c. reellen Jodwasserstoff. Jodsilber löst sich in nicht zu verdünnter Jodwasserstoffsäure (beiläufig gesagt auch in conc. salpeters. Silberlösung) auf. — Jod wird unter dunkler Färbung in nicht constanten Mengen von der Jodwasserstoffs.

aufgelöst. Die Lösung wird durch Silber und Quecksilber erst nur entfärbt, später unter Wasserstoffentwicklung ganz zersetzt. Ist die jodhaltige Jodwasserstoffsäure sehr verdünnt, so wird sie durch Kochen bald entfärbt und das Jod ausgetrieben; eine weniger verdünnte Lösung dagegen färbt sich durch Erhitzung tiefer und wird concentrirter. Man bestimmte den Jodgehalt der concentrirtesten Lösung durch verschiedene Mittel (Sättigung mit Kalk, mit Natron, Fällung durch Silber) und fand ihn im Ganzen = 88,2—88,6 p. c. (Jodwasserstoff 17,8—18,0); die Formel $J_2 H_2 + J_8 + 9aq$ fordert 88,51 Jod (17,83 $J_2 H_2$). Diese concentrirte jodhaltige Jodwasserstoffsäure raucht an der Luft, hat ein spec. Gew. = 3,004 bei + 13°, kocht bei 142° und zersetzt sich beim Kochen unter Zurücklassung von Jod. Wasser, allmälig zugesetzt, fällt $^3/_4$ des aufgelösten Jods aus und es bleibt eine Säure mit nur 1 Aeq. Jodüberschuss, welche schon Berzelius angiebt. Die Einwirkung der Luft auf diese Säure bedingt oft eine Abscheidung von Jodkrystallen.

Da man durch Behandlung von Jod mit Schwefelwasserstoff keine sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure erhalten kann, so giebt es offenbar eine Grenze für die Einwirkung des Jods auf den Schwefelwasserstoff. — Der Verf. leitete Schwefelwasserstoffgas in grossem Ueberschusse in eine ganz gesättigte Jodlösung. Die Flüssigkeit verbreitete einen gelblichen Rauch und roch nach Schwefelwasserstoff und Jod. Ein Theil davon wurde mit Wasser verdünnt, von dem färbenden Jod befreit und dann der Jodgehalt bestimmt; man fand 88,5 p. c., in andern Versuchen 86,1—87,2 p. c. Jod im Ganzen, aber nur 18,9 Jodwasserstoff (oder gar nur 17,8, als man das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas vorher durch trockne Luft austrieb, wodurch auch der Totaljodgehalt auf 88,4 stieg). Man erhält also durch Wasser, Jodüberschuss und Schwefelwasserstoffüberschuss eine der oben beschriebenen ganz gleiche jodhaltige Jodwasserstoffsäure. Ist das Jod nicht im Ueberschusse, so wird weit weniger Jodwasserstoff gebildet, und will man daher mittels Schwefelwasserstoff eine farblose Jodwasserstoffsäure darstellen, so kann man sie nicht concentrirter als mit 40 — 42 p. c. reeller Säure (20 Aeq. Wasser) erhalten und auch da tritt die vollständige Entfärbung erst durch längere Behandlung mit HS ein. Erst bei grösserer Verdünnung wirken Schwefelwasserstoff und Jod augenblicklich auf einander.

In allen diesen Fällen übrigens, wo Jod und Jodwasserstoffsäure in einer Flüssigkeit vorkommen, bediente sich der Verf. zu Bestimmung des Verhältnisses beider der Methode, dass er die Flüssigkeit in gleiche Theile theilte, den einen gleich, den andern aber nach vorgängiger vollständiger Entfärbung durch Schwefelwasserstoff, mit Kalkwasser — dessen Stärke durch Salzsäurehydrat von 16 Aeq. Wasser genau bestimmt war, sättigte. So hat man z. B. zu Sättigung von 0,716 Flüssigkeit 22,7 c. centim. eines Kalkwassers gebraucht, von dem 118 c. c. 1 Grm. Chlorwasserstoffsäure sättigten. Dagegen waren zu Sättigung von 0,27 derselben Flüssigkeit nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff 40,3 c. c. desselben Kalkwassers erforderlich.

Hieraus ergiebt sich 18,9 p. c. Jodwasserstoff nach dem ersten, 88,5 p. c. Totaljodgehalt nach dem zweiten Versuche.

Fluorwasserstoffsäure lässt sich weit stärker concentriren, als die vorigen, wie denn auch ihre Verwandtschaft zum Wasser sehr energisch ist. Die concentrirteste Säure, welche man durch Kochen oder durch Destillation über Fluorkalium und Fluorbaryum erhalten konnte, gab durch Sättigung mit Natron, oder Kalk- oder Bleioxyd 34,7 — 37,6 p. c. reelle Säure. Die Säure trübte sich nicht durch Zusatz von ammoniakalischer Zinkoxydlösung. Das spec. Gew. schien ungefähr 1,15 zu sein, also grösser, wie das der wasserfreien Säure. Die Säure kocht bei ungefähr 121° und raucht an der Luft nur sehr schwach. Die Formel $F_2 H_2$ + 4aq entspricht einem Gehalte von 35,37 p. c. reeller Säure. *(Annal. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. VII. 1843. Mars. p. 257—275.)*

Beiträge zur Kenntniss des Theins und der Substanzen, welche dasselbe enthalten, von Stenhouse.

Das zu Darstellung des Theins vom Verf. angewendete Verfahren war folgendes:

Eine Abkochung von Thee wird zuerst mit einem geringen Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches den Gerbstoff und fast den ganzen Gehalt an färbenden Materien niederschlägt. Man filtrirt heiss und verdampft das Filtrat zur Trockne, wo man eine dunkelgelbe Masse erhält, die mit Sand innig gemengt und in Mohr's Apparat zur Sublimation von Benzoësäure gebracht wird. Diesen erhitzt man 10—12 Stunden lang mässig in einem Sand- oder besser Metallbad, wo das Thein in schönen weissen, wasserfreien Krystallen sublimirt; es lagert sich auf dem Papier ab, welches zu diesem Zwecke den Topf bedeckt. Man hat hierbei nur zu beobachten, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da die Krystalle um so feiner und der Quantität nach reichlicher ausfallen, je langsamer die Operation geleitet wird. In verschiedenen Versuchen erhielt Stenhouse nachstehende Mengen:

I. Ein *ord.* grüner Haysan-Thee gab 72 Gran vollkommen weisses Thein und 2 Gran schwach gefärbtes, in allem 74 Gran = 1,05 p. c.

II. 8 Unzen schwarzer Congo-Thee gaben 34,5 Gran reines und 1,5 Gran unreines Thein = 36 Gran = 1,02 p. c.

III. 6 Unzen schwarzer Assam-Thee gaben 36 Gran Thein = 1,37 p. c.

IV. Ein *ord.* wohlfeiler grüner Thee „*Iwankay*" genannt, gab 69 Gran = 0,98 p. c. Thein. Die Sublimation geschah hierbei etwas zu rasch, da sonst wahrscheinlich etwas mehr erhalten worden wäre.

Mulder fand im chinesischen Haysan-Thee 0,43 p. c. Thein, im Congo-Thee 0,46 p. c., im japanischen Haysan 0,60 u. im japan. Congo 0,65 p. c. Er kochte den filtrirten Theeabsud mit Bittererde, verdampfte zur Trockne und zog das Thein aus der trocknen Masse mit Aether aus. St. hat dieses Verfahren mehrmals wiederholt und fand es sehr mühsam und nicht besonders ergiebig.

Aus dem Kaffee lässt sich das Thein, bei geringer Modifikation des obigen Verfahrens ebenfalls leicht bereiten. Die Kaffeebohnen werden nicht geröstet, da hierdurch viel Thein verflüchtigt wird, sondern nur getrocknet und gemahlen, oder gepulvert und dann wiederholt mit kochendem Wasser erschöpft. Die filtrirte Abkochung wird zuerst mit basisch essigsaurem Blei gefällt, filtrirt und mit Bleioxydhydrat gekocht, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht, der ebenfalls abfiltrirt wird. Die klare Flüssigkeit wird nun zur Trockne verdampft und genau so sublimirt, wie das Theeextract. Von 1 *U.* Kaffee erhielt St. in mehreren Versuchen von 12—18 Gran Thein, welches bisweilen nicht so vollkommen weiss war, als das aus Thee dargestellte; es enthielt etwas brenzliches Oel, von dem es leicht und fast ohne Verlust durch eine zweite vorsichtige Sublimation befreit wurde.

Hinsichtlich der Sublimation des Theins hat St. folgende Aenderung mit Mohr's Sublimirapparat vorgenommen. Statt das Filtrirpapier unmittelbar über den Rand des eisernen Topfes zu kleben, befestigt er es an einem beweglichen zinnernen Ringe, der genau aussen an dem Rande des Topfes anschliesst und oben nach innen zu um $^1/_8$ Zoll hervorsteht. Mit dem Papier bedeckt, gleicht der Apparat genau einem kleinen Siebe und man kann den Ring nach Belieben wegnehmen, was den Vortheil gewährt, dass man die Masse umrühren und so das Ganze gleichmässiger erhitzen kann.

Bei der Untersuchung des Paraguay-Thees auf Thein wurde das filtrirte Decoct mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches damit einen starken grünlich-gelben Niederschlag gab; in dem Filtrat brachte Bleiessig noch einen hellgelben Niederschlag hervor. Die abgezogene klare Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, wo eine zähe, dunkelbraune, sehr hygroskopische Masse zurückblieb. Unterwirft man einen Theil davon der Destillation, so erhält man lange, platte, dem Thein ganz ähnliche Krystalle in dem Halse der Retorte und gleichzeitig entwickelt sich der eigenthümliche scharfe Geruch, den man bei der Sublimation des Theins immer bemerkt. Der übrig gebliebene Antheil der braunen Masse wurde fein gepulvert und innig mit Sand gemengt, um das Zusammenbacken zu verhüten. Sie wurde dann wiederholt mit Aether geschüttelt und die abgegossene ätherische Auflösung langsam abdestillirt, wo sich schwach gefärbte Krystalle absetzten, die durch wiederholte Krystallisationen vollkommen weiss wurden. In ihrer Krystallform, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in ihrem ganzen Verhalten, kommen sie mit dem gewöhnlichen Thein überein. Ein sehr gutes Reagens auf Thein beruht auf dem Verhalten der Salpetersäure zu dem Thein,

welches je nach der Quantität der angewandten Säure und der Dauer des Versuchs sehr verschieden ist. Erhitzt man Thein während weniger Minuten mit nur dem 2—3fachen Gewichte rauchender Salpetersäure zum Sieden, so entwickelt sich reichlich salpetrige Säure und man erhält eine hellgelbe Auflösung. Verdampft man etwas von dieser Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne, so bleibt eine dunkelgelbe Masse, die mit einem Tropfen Ammoniak unter gelinder Erwärmung in Berührung gebracht, sich augenblicklich hell purpurroth färbt, welche Farbe sich nicht von der unterscheiden lässt, die bei gleicher Behandlung der Harnsäure entsteht. Diese Purpurfarbe ist bleibend; die wässrige Auflösung hat eine tief carmoisinrothe Nüance. Auch in Weingeist ist diese Substanz löslich, jedoch nicht in Aether. Die Farbe wird durch Kali zerstört und nicht, wie beim Murexid in Indigblau übergeführt. Die Materie, welche mit Ammoniak die rothe Farbe liefert, scheint nicht krystallisirbar zu sein.

Der Theingehalt des Paraguay-Thees ist keineswegs bedeutend, jedoch unterliegt es keinem Zweifel, dass ein Theil davon durch die unzweckmässige Behandlung in Paraguay verloren geht.

Der leichteste Weg eine Pflanze auf Thein zu untersuchen und der in wenigen Stunden zum Ziele führt, ist der, dass man den Aufguss mit basisch essigsaurem Blei fällt, filtrirt, und die klare Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Destillirt man alsdann einen Theil der so erhaltenen Masse, so legt sich das Thein, wenn es darin vorhanden ist, in langen Krystallen in dem Halse und an den Seitenwänden der Retorte an.

St. war im Stande, eine Quantität der Blätter der *Camellia japonica* zu untersuchen, einer Pflanze, deren botanische Charaktere denen der *Thea Bohea* sehr nahe stehen. Er fand, dass sie kein Thein enthält, auch zeigt ihr chemisches Verhalten nur wenig Aehnlichkeit mit der der Theepflanze. Sie besitzt kaum etwas von dem bittern, adstringirenden Geschmack, der den grünen und schwarzen Thee auszeichnet, auch scheint sie ganz frei von ätherischem Oel zu sein. Sie enthält indessen eine geringe Menge eines Gerbstoffs, der durch Eisensalze olivengrün und sehr reichlich gelb von essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Eine Leimauflösung wird davon nur schwach, Brechweinsteinlösung gar nicht gefällt. Neben Gerbstoff enthält die Camellia auch eine Quantität Schleim, etwas Chlorophyll und eine harz- oder wachsartige Materie. Auch die Blätter der Stechpalme *(Ilex aquifolium)* wurden auf Thein untersucht, jedoch ohne Erfolg. In ihrem chemischen Verhalten scheinen sie denen der *Camellia japonica* ganz ähnlich zu sein.

Einwirkung der Salpetersäure auf Thein. Es ist schon oben angeführt, dass, wenn Thein mit dem 3—4fachen Gewicht starker Salpetersäure kurze Zeit im Sieden erhalten wird, es sich alsdann unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Stickoxydgas in eine tief gelbe Flüssigkeit verwandelt, die nach dem gelinden Verdampfen zur Trockne beim Erwärmen mit einem Tropfen Ammoniak eine Purpurfarbe liefert, ähnlich der des Murexids. Die gelbe Flüssigkeit

enthält einen sehr löslichen krystallinischen Körper, der nach dem Verjagen der Salpetersäure und Verdampfen der Flüssigkeit zum Syrup in langen harten, farblosen Nadeln krystallisirt. Sie haben einen etwas süsslichen Geschmack und verhalten sich gegen Reagenspapiere neutral oder doch nur schwach sauer. Diese, so wie die roth färbende Materie, scheinen indessen nur Producte der unvollkommenen Oxydation des Theins zu sein. Erhält man das Thein einige Stunden lang mit einem grossen Ueberschusse an Salpetersäure im Sieden, bis die Auflösung beim Verdampfen zur Trockne nicht mehr gelb, sondern weiss ist, so erfolgt auf Zusatz von Ammoniak durchaus keine Farbenveränderung mehr. Die gelbe Flüssigkeit, so wie die in Nadeln krystallisirende Materie sind dann verschwunden. Wenn der grösste Theil der Salpetersäure verdunstet und die Flüssigkeit syrupdick ist, so erstarrt sie leicht beim Erkalten zu einer Masse, die viele grosse, glänzende Krystalle enthält. Die Mutterlauge scheint hauptsächlich aus sehr zerfliesslichen Ammoniaksalzen zu bestehen. Die Krystalle schmecken süsslich, knistern zwischen den Zähnen und bilden silberglänzende, grosse Blättchen, deren Form nicht zu erkennen ist. Sie lösen sich ungefähr in dem dreifachen Gewichte kaltem und in viel weniger heissem Wasser, auch sind sie leicht in Alkohol und in Aether löslich. Am besten erhält man sie rein durch wiederholte Krystallisationen aus Wasser und Pressen zwischen Filtrirpapier. Sie verhalten sich gegen Lakmuspapier neutral, sublimiren beim Erhitzen in schönen glänzenden Krystallen und verbrennen leicht mit heller Flamme. Mit Kali erhitzt geben sie kein Ammoniak. Weder salpetersaures Silberoxyd, noch essigsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Eisenoxyd werden davon gefällt oder gefärbt. *(Ann. der Ch. u. Ph. XLV. pag. 366—372.)*

Ueber die Säuren des Chlors, von Millon.

Nach einem historischen Ueberblicke der verschiedenen über diesen Gegenstand bis heute gelieferten Arbeiten, den wir füglich übergehen können, wendet sich der Verf. zuerst zu einigen Versuchen, welche ihm wiederholt die feste Ueberzeugung von der Richtigkeit der bestehenden Ansichten über die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure (neuerlich noch durch Marignac's Versuche über das Atomgewicht des Chlors erhärtet) und der Chlorsäure verschafft haben. Wenn man überchlorsaures Kali mit seinem 40fachen Gewichte Schwefelsäurehydrat behandelt, so zerfällt die Säure vollständig in Chlor und Sauerstoff, so dass man ersteres in einer alkalischen Lösung auffangen, letzteres nach dem Volumen berechnen kann. Drei mit vollkommen reinem Salze in geeigneten Apparaten angestellte Versuche gaben 40,68, 40,41 und 40,52 p. c. Sauerstoff; die Rechnung fordert 40,41. Bei Anstellung des Versuchs mit kryst. Salze lässt sich erst eine kleine Decrepitation hören, die Gasentwicklung beginnt erst in

der Nähe des Siedepunkts der Schwefelsäure, und letztere bleibt gelb gefärbt, so lange sich das Gemenge von Chlor und Sauerstoff entwickelt. — Durch Verwandlung von chlors. Kali in schwefelsaures, so wie durch Analyse des chlors. Baryts, welcher bis 180° ein Aeq. W. hartnäckig zurückhält, kam der Verf. auch über Chlorsäure zu Resultaten, welche mit den von Berzelius und Marignac vollständig übereinstimmen.

Die verschiedenen Resultate, welche bis jetzt von den Beobachtern durch Zersetzung des chlors. Kalis mittels Schwefelsäure erlangt worden sind, hängen zum grossen Theil von den verschiedenen Verfahrungsweisen ab. Davy mengte 2—3 Gr. chlorsaures Kali mit wenig Schwefelsäure zu einem steifen orangefarbigen Brei und erhitzte das Gemenge in einer Retorte im weingeisthaltigen Wasserbade. Stadion schmolz das chlorsaure Kali in der Retorte, liess es erkalten und fügte nun concentrirte Schwefelsäure zu. Gay-Lussac empfiehlt das chlorsaure Kali mit Schwefels., welche durch ½ Vol. Wasser verdünnt ist, zu einem Teige zu machen, diesen in eine 2 Centim. weite und 10 Centim. lange Röhre zu füllen und zu erhitzen. Davy empfahl seine Methode nur für sehr kleine Mengen, bei grössern sind Explosionen nicht zu vermeiden. Nach Stadion erhält man ausser Chlor und Sauerstoff mindestens zwei gasförmige Producte. Gay-Lussac's Weise giebt zwar ein einfacheres Product, aber die Gase entweichen nur bei hoher Temperatur gut, was wieder leicht Explosion verursacht, und das Hauptproduct erleidet auch hier durch die Gegenwart von Chlor und Sauerstoff möglicherweise eine Zersezzung. Soubeiran sowohl als Martens haben daher nach Stadion gearbeitet.

Will man mit grösseren Mengen chlorsauren Kalis sicher arbeiten, so muss man das Salz erstens vorher decrepitiren lassen u. ganz von Chlorkalium befreien, zweitens aber die Schwefelsäure in einer Kältemischung stark abkühlen. Ja bei Anwendung der letzten Vorsicht kann man selbst von feuchtem und unreinem chlorsaurem Kali ohne Gefahr 30—40 Gr. auf einmal bearbeiten. Das chlorsaure Kali wird fein pulverisirt, dann allmälig in die erkältete Säure gebracht, wobei man immer umrührt. Hat die Säure so eine dicke ölige Consistenz angenommen (was nach Auflösung von 15—20 Gr. chlorsaurem Kali in 100 Th. Schwefels. geschieht), so füllt man sie mittels eines Trichters in einen Ballon, der nur zu ⅓ gefüllt wird, und wobei man sich vor Befeuchtung des Halses und Pfropfes in Acht nimmt. Schwefelsäureüberschuss zersetzt zu viel Chlorsäure blos in Chlor und Sauerstoff; zu viel chlorsaures Kali verursacht Explosionen. Das Gemenge in dem Ballon ist dunkel rothbraun und verbreitet an der Luft weisse, penetrant und erstickend riechende Dämpfe. Man bringt nun den Ballon in ein Wasserbad, welches man durch eine einzige Kohle auf + 20°, ja weiterhin auf 30 und 40° allmälig erwärmt. Der Pfropf ist mit einer Gasentwicklungsröhre versehen. Die sich entwickelnde Unterchlorsäure $Cl_2 O_4$ (chlorige Säure von Gay-Lussac und Soubeiran) kann entweder als Gas wegen ihrer Schwere in leeren

trocknen Flaschen gesammelt oder in mit W. gefüllten Woulf'schen Flaschen condensirt werden, doch löst sich im letzten Falle viel Chlor mit auf und es entwickelt sich sehr viel Sauerstoffgas. Am reinsten erhält man die Unterchlorsäure, wenn man das Gas geradezu in einer kleinen, am Ende geschlossenen, sehr stark erkälteten Glasröhre condensirt, wobei man die Röhren öfter wechselt, um nicht zu viel von dem condensirten Gase zu sammeln, dessen Explosionen nicht minder heftig sind, als die des Chlorstickstoffs. In jedem Falle ist es gut, den Apparat mit einem Tuche zu bedecken, um das Umherschleudern von Glas in jedem Falle zu verhüten; doch ist dem Verf. bei Beobachtung obiger Regeln keine Explosion vorgekommen.

Die condensirte Unterchlorsäure ist nicht gelb, sondern roth, wie Schwefelchlorid, sie kocht bei + 20° und ihre Dämpfe sind dunkel graugelb. Der Geruch ist erstickend, der salpetrigen Säure nicht unähnlich. Bei + 60—63° detonirt die Flüssigkeit. Geringer Wasserzusatz retardirt die Explosion und das Sieden beträchtlich. Durch Stoss scheint keine Detonation Statt zu finden. Wasser löst bei + 4° sein 20faches Volumen des Gases auf; bei niederer Temperatur gefriert es; giesst man W. von 0° auf condensirte Unterchlorsäure, so entsteht ein festes gelbes Hydrat, welches nicht ohne grossen Gasverlust flüssig gemacht werden kann. Das Wasser wird von der Unterchlorsäure ohne Zersetzung abgegeben, doch entweichen die letzten Reste nur bei höherer Temperatur, oder in einem trocknen Gasstrome z. B. von Kohlensäure. Die Lösung sowohl als das Hydrat der Unterchlors. werden von verdünnter Kalilösung langsam angegriffen; sind beide Flüssigkeiten concentrirt, so erfolgt die Vereinigung unter Erhitzung und Gasverlust, auch nicht ohne Explosionsgefahr. Festes Kalihydrat bringt flüssige Unterchlorsäure zur Detonation. Giesst man Kalilösung allmälig zur Unterchlorsäure, so färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelbraunroth und enthält dann eigenthümliche Salze; weiterhin verschwindet mit vermehrtem Kalizusatz die Farbe und es setzt sich chlorsaures Kali ab. — Um die von Martens angekündigten unterchlorsauren Salze darzustellen, wollte der Verf. die Bildung von chlorsaurem Kali vermeiden, und liess daher condensirte Unterchlorsäure tropfenweise in stark erkältete Kalilauge fallen, aber die Entstehung von chlorsaurem Kali wurde dadurch nicht beseitigt, auch nicht, als man das Hydrat oder die Auflösung der Unterchlorsäure anwendete, oder umgekehrt die Kalilösung zur Unterchlorsäure setzte. Es war also dem Verf. unmöglich, das Salz von Martens so darzustellen. Dennoch enthält die Lösung offenbar ein vom chlorsauren Kali oder einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorkalium bestimmt verschiedenes Salz, da sie auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ein der Unterchlorsäure ähnliches gelbes Gas entwickelt. Diess scheint für die alte Meinung zu sprechen, dass bei Einwirkung des Kali chlorsaures Kali, Chlorkalium und unterchlorsaures (chlorigs.) Kali gebildet werde. Aber die Flüssigkeit enthält in der That kein Chlorkalium. Salpetersaures Silber giebt damit einen gelblichweissen, mit Salpetersäure aufbrausenden, in kochendem Wasser ganz löslichen

und daraus in Schüppchen krystallisirenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung = $Cl_2 O_3$, AgO gefunden wurde. — Man sättigte nun langsam eine concentrirte Kalilösung mit condensirter Unterchlorsäure; es setzte sich viel chlorsaures Kali ab; die überstehende Flüssigkeit sollte nun das chlorigsaure Kali enthalten; beide wurden möglichst vollständig getrennt und in Chlorkalium verwandelt; beide gaben gleiche Mengen von Chlorkalium. — Die Entdeckung eines Bleisalzes von analoger Zusammensetzung, wie das obige Silbersalz, machte es dem Verf. möglich, die Statt findende Zersetzung der Unterchlorsäure $Cl_2 O_4$ in $Cl_2 O_5$ und $Cl_2 O_3$ — welche letztere Säure nun die chlorige Säure von Stadion und die unter diesem Namen bereits Centralbl. 1843. S. 73. von Millon beschriebene Säure ist — bestimmt nachzuweisen. Condensirte Unterchlorsäure wurde mit ihrem 30—40 f. Vol. sehr kalten Wassers versetzt, das Ganze auf 0° erhalten und tropfenweis reine concentrirte Kalilösung zugesetzt. Die Sättigung geht sehr langsam vor sich und erfordert bei 1 Gr. Unterchlorsäure etwa eine Stunde. Sobald die Flüssigkeit eine leicht grünlichgelbe Färbung zeigt, hört man auf. Sollte sie sich ganz entfärben, so müsste man ein wenig Unterchlorsäure wieder zusetzen. Man setzt nun so viel W. zu, dass das abgeschiedene chlorsaure Kali wieder aufgelöst wird, und theilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Den einen fällt man mit neutralem salpetersaurem Blei; es setzt sich gelblich-weisses, krystallinisches, chlorigsaures Bleioxyd = $Cl_2 O_3$, PbO ab, welches man abfiltrirt, trocknet und wägt. Der andere Theil wird durch Zusatz von Salzsäureüberschuss und Verdampfung zur Trockne in Chlorkalium verwandelt, welches man im Platintiegel schmilzt und wägt. In drei Versuchen war das Verhältniss des Chlors im chlorigs. Blei zu dem Chlor im Chlorkalium = 0,308 : 0,623; 0,491 : 1,035; 0,206 : 0,430; also 1 : 2, so dass genau die Hälfte des Chlors im chlorigsauren Salze und die andere Hälfte im chlorsauren enthalten ist. Diese Resultate bestätigen also vollkommen die Resultate von Davy, Gay-Lussac und Soubeiran; die Unterchlorsäure ist ohne Zweifel = $Cl_2 O_4$ und zerfällt durch Alkalien in $Cl_2 O_5$ und $Cl_2 O_3$.

Stadion schrieb bekanntlich dem durch Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali entwickelten Gase die Zusammensetzung $Cl_2 O_3$ zu. Der Verf. fand den Grund davon in der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Unterchlorsäure. Schwefelsäure löst bei — 18° ihr 20faches Vol. unterchlors. Gas auf und erscheint gelb gefärbt; so wie man die Temperatur steigen lässt, wird die Flüssigkeit roth und bei + 10—15° lässt sie ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff im Volumenverhältnisse 2 : 3 entweichen, zugleich entwickelt sich etwas $Cl_2 O_4$ und ein Gas, welches in der That die wahre chlorige Säure $Cl_2 O_3$ ist. Untersucht man die Schwefelsäure nach Aufhören der Gasentwicklung, so enthält sie Ueberchlorsäure. In Berührung mit Schwefelsäure zerfällt also $Cl_2 O_4$ ganz oder zum Theil in $Cl_2 O_7$ und 3 $Cl_2 O_3$. Nach der Methode von Stadion ist dieser Contact nicht zu vermeiden, indessen ist die Zerlegung in Ueberchlorsäure u.

$Cl_2 O_3$ nicht so scharf bestimmt, denn die Menge der bei diesem Verfahren gebildeten Ueberchlorsäure variirt sehr nach der Temperatur, nach der Concentration der Säure u. s. w. Verdünnte Schwefelsäure giebt keine Spur Ueberchlorsäure, wenn man sogleich auf 100° erhitzt. Nach Stadion erhält man $^1/_2$ vom Gewichte des chlorsauren Kalis an überchlors. Kali, bei Anwendung erkälteter Schwefels. nur $^1/_4$, nie die Hälfte, so dass diese Methode der Darstellung des überchlorsauren Kalis der später zu erwähnenden Bereitung durch Calcination von chlorsaurem Kali sehr nachsteht.

Durch Zersetzung des chlors. Kalis mittels Salzsäure erhielt bekanntlich Davy seine Euchlorine, welche er für ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure hielt. Gay-Lussac vertheidigte die Eigenthümlichkeit dieses Gases, welche später wieder von Dumas, Thenard und Berzelius bestritten wurde; Soubeiran erklärte es für ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure. Millon liess die Salzsäure auf chlorsaures Kali in einem Apparate wirken, dem eine Reihe Uförmiger Röhren vorgelegt war, welche alle, und zwar die erste auf 0°, die folgenden auf — 18° erkältet wurden; in der ersten condensirte sich Salzsäure, in den beiden folgenden eine rothe, der Unterchlorsäure ähnliche Flüssigkeit, am Ende entwich Chlorgas. Die rothe Flüssigkeit verhielt sich gegen W. ganz wie Unterchlorsäure; sie kochte jedoch erst bei + 32° und detonirte erst bei + 70°. Mit Kali zerfiel sie ebenfalls in chlorige Säure und Chlorsäure, aber das ganze Chlor verhielt sich zu dem der chlorigen S. wie 0,418 : 0,133; 0,219 : 0,072; 0,448 : 0,149, d. h. wie 3 : 1. Man hat es also hier mit einer neuen intermediären Chlorverbindung zu thun, welche bei ihrer Zersetzung durch Alkalien 2 $Cl_2 O_5$ und $Cl_2 O_3$ liefert, deren rohe Formel also $Cl_6 O_{13}$ ist. Der Verf. nennt diese Verbindung *Acide chlorochlorique*.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf chlors. Kali ist vom Verf. bereits früher (Centralbl. 1842. S. 900) erwähnt worden. Die eigenthümliche oxydirende Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und reiner Salpetersäure von 1,405 hängt offenbar von der chlorigen Säure ab, indem eine stete Desoxydation und Oxydation der Salpetersäure Statt findet, und man sieht auch, dass die Einleitung von Stickstoffoxyd in eine Auflösung von chlors. Kali in Salpetersäure ein wirksames Darstellungsmittel der chlorigen Säure sein muss. Stickstoffoxyd für sich reducirt die Chlorsäure nicht, wohl aber salpetrige Säure. Manche Metalle verhalten sich eigenthümlich zu einem Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali. Zink bewirkt bei + 18° nur eine ganz langsame Entwicklung von chloriger Säure, bei + 24° wird die Reaction lebhaft und man muss abkühlen, wenn die Flüssigkeit sich nicht erhitzen soll; ist die Salpeters. sehr verdünnt, so entwickelt sich nur Stickstoffoxydul und keine chlorige Säure. Eisen verhält sich eben so, nur tritt die Zersetzung erst bei + 40° ein. Blei wird erst bei einer Temperatur angegriffen, die jener sehr nahe liegt, wobei die chlorige Säure zersetzt wird, daher findet eine stoffweise Wirkung und Gasentwicklung Statt. Zinn wird

ruhig, ohne alle Gasentwicklung aufgelöst, wenn man Erhitzung vermeidet, bei 40—45° entwickelt sich aber chlorige Säure. Quecksilber hält sich ganz unverändert in einer Auflösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure, und man kann sogar die lebhafteste Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilber unterbrechen, wenn man chlorsaures Kali zusetzt. Ganz eben so verhält es sich mit Kupfer, Silber und Wismuth, in etwas geringerem Grade auch mit Antimon. Diess rührt offenbar davon her, dass die salpetrige Säure durch Berührung mit chlorsaurem Kali gleich zu Salpetersäure verwandelt wird. Fast alle organische Substanzen entwickeln mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali chlorige Säure. Oxalsäure verursacht die Bildung von Unterchlorsäure, ganz wie auch Salzsäure und Schwefelsäure trotz der Anwesenheit von Salpetersäure die chlorige Säure in Unterchlorsäure zu verwandeln fortfahren. Essigsäure wird erst bei der Zersetzungstemperatur der chlorigen Säure angegriffen, dann entwickelt sich aber sehr reichlich ein Gemenge von Chlor und Kohlensäure. Alkohol wird mit grosser, bis zur Entzündung steigender Energie angegriffen. Natürlich können auch alle niedern Oxyde Gelegenheit zu Bildung von chloriger Säure geben.

Chlorige Säure. Die beste Darstellungsmethode ist bereits S. 73 dieses Jahrgangs angegeben worden. Will man die chlorige S. ganz frei von Kohlensäure darstellen, so muss man 15 Theile arsenige Säure und 20 Th. chlorsaures Kali fein pulverisiren, das Gemenge mit Wasser zu einem Brei anmachen, und diesen in einem Ballon mit 60 Th. Salpeters. und 20 Th. W. unter den angegebenen Vorsichtsregeln erhitzen. Enthält die angewendete Salpetersäure Spuren von Salzsäure oder Schwefels., so muss man im Anfange den Ballon stark abkühlen, um das Stossen zu mässigen.

Zu den angegebenen Eigenschaften der chlorigen S. ist nur noch hinzuzufügen, dass das Gas mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsenik detonirt, mit Jod ein Gemenge von Chlorjod und ganz weisser, aber nicht krystallisirbarer Jodsäure liefert, gegen Brom indifferent ist. Die Lösung der chlorigen Säure ist ohne Wirkung auf die Salze der Erde und Alkalien, auf Zinksalze, Quecksilber-Chlorür und -Chlorid. Zinnchlorür wird zum Chlorid, Mangansalze werden langsam hyperoxydirt, eben so essigsaures Blei; Eisenoxydulsalze werden zu Oxydsalzen; Kupfersalze werden grün ohne weitere bemerkbare Reaction. Goldsalze und Platinsalze werden nicht verändert.

Chlorigsaure Salze. Lässt man einen grossen Ueberschuss von wässriger chloriger Säure auf Kalihydrat einwirken, so erhält man eine intensivrothe saure Lösung, welche beim Concentriren chlorige S. entwickelt und neutrales chlorigs. Kali zurücklässt. Setzt man umgekehrt allmälig chlorige S. zu Kaliüberschuss, so dauert es lange, ehe das neutrale Salz sich bildet, selbst nachdem die Flüssigkeit schon entfärbt ist, kann man anfangs noch durch Ueberoxydation des salpetersauren Bleis die freie chlorige Säure nachweisen. Beim Abdampfen zersetzt sich das chlorigs. Kali stets z. Th. in chlors. Kali und Chlorkalium; dampft man im Vacuo über Schwefels. ab, so ist

diese Zersetzung vollständig, rasche Abdampfung über freiem Feuer vermindert die Zersetzung. Das trockne chlorigs. Kali ist deliquescirend, bei 160° wird es grünlichgelb und verwandelt sich in chlors. Kali und Chlorkalium.

(Schluss folgt.)

Form der Niederschläge, nach Harting und Marchand.

Harting* hat eine sehr ausgedehnte Untersuchung über die ungleiche Form der Niederschläge angestellt, so wie sie mit einem Mikroskope bestimmt werden kann, welches eine 400 bis 600fache Liniar-Vergrösserung hervorbringt. Aus diesen Versuchen hat er folgende Resultate abgeleitet:

1. Die Niederschläge haben nicht mehr als vier Arten primitiver Formen, nämlich: *a*) die krystallinische, *b*) die molekuläre, *c*) die häutige und *d*) die gelatinöse. Alle anderen Formen sind secundäre, nachher aus einer von jenen entstanden.

2. Die secundären Formen werden ausgemacht von den zusammenhängenden molekulären, den flockigen, den lamellären oder molekulär-häutigen.

3. Eine tertiäre Form entsteht aus der Vereinigung zu granulären Massen.

4. Ein und dieselbe Verbindung kann unter ungleichen Umständen bei der Fällung in ungleicher Form gefällt werden.

5. Die Krystallisation des Niederschlags ist immer ein primitiver Akt.

6. Die Erhöhung der Temperatur befördert immer die Neigung, krystallinische Niederschläge zu bilden.

7. Die Krystalle in diesen werden um so grösser, je concentrirter die Lösungen sind.

8. Aus einem langsam und mit Unterbrechungen entstehenden Niederschlage bilden sich grössere Krystalle, aber diese Krystalle bilden sich nur dann, wenn der auf diese Weise entstehende Niederschlag primitiv krystallinisch ist.

9. Die Gestalt der kleinsten Theilchen, welche den molekulären Niederschlag bilden, kann niemals mit völliger Sicherheit bestimmt werden, aber in einigen Fällen scheint sie kugelförmig zu sein.

10. Die Moleküle solcher Niederschläge haben keinen grossen Durchmesser.

11. In gewissen Niederschlägen, z. B. in denen des Schwefels, entsteht die von Brown entdeckte molekuläre Bewegung; diese wird von zwei Kräften hervorgebracht, nämlich von einer attractiven und einer repulsiven; sie ist um so stärker, je mehr die erste Kraft

---

* Bullet. des Sc. phys. et nat. en Neerlande, 1840. p. 287.

von der letzten übertroffen wird. Diese Kraft gehört auch den kleinsten, unter dem Mikroskope wahrnehmbaren Molekülen an.

12. Eine grosse Anzahl von Niederschlägen besteht aus völlig durchsichtigen, biegsamen und gefalteten Häuten, welche unter günstigen Umständen die Gestalt von Kapseln oder Blasen annehmen können.

13. Diese Häute fangen nach einer Weile an trübe zu werden, indem sich Moleküle bilden, und dann entstehen die häutig-molekulären Niederschläge.

14. Die Niederschläge werden auf zweierlei Weise flockig, entweder durch Vereinigung der Moleküle in einem molekulären Niederschlage, oder durch den Uebergang eines häutigen Niederschlags zu einem molekulären.

15. Gelatinöse Niederschläge entstehen seltener. Sie haben keine deutliche Merkmale von Molekülen und erleiden keine Veränderung.

16. Die granuläre Form ist die letzte Metamorphose der Niederschläge.

17. Die Granulirung bildet sich gewöhnlich im Innern der Flokken, und sie entsteht durch die Vereinigung von mehreren Molekülen. Die Körner haben die Gestalt von Kugeln, Ellipsoiden, oder sie sind unregelmässig, häufig haben sie einen Kern. Die Zeit, welche für die Granulirung erforderlich ist, ist sehr verschieden; zuweilen bedarf sie nur weniger Augenblicke, und in anderen Fällen mehrere Tage. Eine höhere Temperatur beschleunigt sie.

18. Der einzige Unterschied, welcher zwischen den ungleichen Graden der Metamorphose dieser Niederschläge Statt findet, besteht in einer wahrscheinlich mechanischen Ausscheidung von Wasser.

19. Alle diese Metamorphosen lassen sich nur durch Attraction zwischen den Molekülen erklären.

Nach Marchand zeigen sich die nicht krystallinischen Niederschläge bestehend aus kleinen Kugeln, welche sich häufig perlschnurähnlich aneinanderreihen, ganz so wie organische Niederschläge, so dass sie im Ansehen nicht von diesen unterschieden werden können. Marchand widerspricht bestimmt dem fünften Satze von Harting, nach welchem sich nämlich kein Niederschlag, welcher nicht primitiv krystallinisch ist, in Krystalle verwandelt. Er hat das chlorisatinsaure Bleioxyd unter dem Mikroskope betrachtet und gefunden, dass es in Gestalt von gelben Kugeln niederfällt, die sich in kurzer Zeit in hochrothe mikroskopische Krystalle verwandeln. Man sieht während der Bildung derselben keine Art von Bewegung an den Kugeln, aber zwischen jeder angefangenen Gruppe von feinen Krystallen und dem noch unkrystallisirten Theile einen kleinen Abstand, in welchem die Flüssigkeit frei von Kugeln oder Krystallen ist. Dasselbe Phänomen findet auch bei dem chlorisatinsauren Kupferoxyd Statt. Aber diese Veränderungen können isomerische Uebergänge sein, gleichwie der Uebergang des Quecksilberjodids aus dem Gelben ins Rothe. *(Jahresber. XXII. pag. 33—36.)*

Kleinere Mittheilung.

Spec. Gewicht des Kohlensäuregases, Kohlenoxydgases, und Sauerstoffgases nach v. Wrede. Für Sauerstoff fand Wrede genau übereinstimmend mit Dumas & Boussingault 1,1052, für Kohlensäure mit Benutzung des neuen Ausdehnungscoëfficienten der Luft 1,52037 $\left(\frac{1 + 0{,}0049.\ p.}{1 + at}\right)$ wo die zugefügte Formel die Veränderung des spec. Gew. durch den Druck anzeigt. Das spec. Gew. des Kohlenoxydgases ist 0,96779. Durch Vergleichung des spec. Gew. von Kohlensäure und Kohlenoxyd ergiebt sich das Atomgewicht der Kohle zu 75,14, von Kohlensäure und Sauerstoff zu 75,11 und von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu 75,12. Berzelius räth jedoch nicht zu 75,0, um nicht eine vorgefasste Meinung über die einfache Relation der Aequivalentzahlen anzudeuten. (*Jahresber. XXII. p.* 72—73.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn Chr. Seihm, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. Fentler. Hamburg bei Herrn H. W. Dieckmann. Leipzig in Tauber's physikalischem Institut.

Annonce.

Die einzige, sehr gut eingerichtete Apotheke, reines Medicinalgeschäft, einer freundlichen, in sehr schöner und höchst wohlhabender Umgegend in der Provinz Sachsen belegenen Stadt, zu deren Uebernahme eine baare Anzahlung von circa 7000 ℛ erforderlich ist, soll verkauft werden.

Nähere Nachricht hierber ertheilt:

***Eduard Gressler* zu *Erfurt*.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. Juni 1843. № 26.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Säuren des Chlors, von MILLON (Schluss). — Ueber den Geruch narkotischer Stoffe und den Werth pneumatischer Extracte, von Dr. MEURER. — Ueber das Verhalten des Moschus zu Goldschwefel, Kermes, Ammoniak u. s. w., von WIMMER. — Alkoholgehalt einiger Weine u. Biere, nach CHRISTISON. — Chemische Untersuchungen des *Fucus amylaceus*, von BLEY und RIEGEL. — Weitere Untersuchungen über *Paris quadrifolia*, von WALZ. — Untersuchung der *Convallaria multiflora*, von WALZ.

KL. MITTH. Eisengrünender und eisenbläuender Gerbstoff. — Analyse eines natürlichen Natrons aus Ungarn, von CERUTTI in Kamburg.

Ueber die Säuren des Chlors, von MILLON (Schluss).

Chlorigs. Natron zersetzt sich etwas schwieriger, verhält sich aber sonst eben so. — Chlorigsaurer Baryt bildet sich leicht direct, und wird bei raschem Abdampfen der Lösung bis zur Krystallhaut und Beendigung der Verdunstung im Vacuo fast frei vom chlors. Salze erhalten. Er ist sehr leichtlöslich u. zersetzt sich bei + 235°. 100 Th. des Salzes gaben 85,07—85,26 schwefels. Baryt; die Formel $Cl_2 O_3$, BaO fordert 85,82. — Das Strontiansalz ist deliquescirend, zersetzt sich bei + 208° und giebt 82,34—82,69 p. c. schwefelsaures Strontian; die Rechnung fordert 82,65. Die kohlens. Salze der Alkalien und Erden werden von chloriger Säure nicht angegriffen.

Das Bleisalz stellt man am besten dar, wenn man die rohe chlorige Säure, wie sie mittels Weinsäure dargestellt wird, durch Aetzbaryt sättigt, den kohlens. Baryt abfiltrirt und die Lösung von chlorigsaurem Baryt, welche am besten viel Säureüberschuss enthält, mit neutralem salpeters. Bleioxyd — nicht im Ueberschusse — fällt. Man erhält einen schwefelgelben schuppigen Niederschlag, der sich gut auswaschen und trocknen lässt, bei + 126° leicht detonirt, durch Schwefelwasserstoff erst Schwefelblei, dann aber schwefels. Blei giebt und der Einwirkung der Säuren ziemlich widersteht. Indessen kann man bei 40—50° durch Schwefelsäure, welche mit ihrem Volumen

Wasser verdünnt ist, die chlorige Säure recht gut austreiben, was auch das beste Mittel zu Darstellung ganz reiner chloriger Säure sein würde. Bei dieser Zersetzung bildet sich weder Chlorsäure noch Ueberchlorsäure, und es bleibt schwefels. Blei zurück, nebst einem durch die Schwefels. sehr hartnäckig zurückgehaltenen Antheile von chloriger Säure. 100 Th. des Salzes gaben 88,56—88,91 p. c. schwefelsaures Blei; die Rechnung fordert 88,70.

Das Silbersalz wird am besten durch Zersetzung eines etwas basischen chlorigs. Alkalisalzes mit neutralem salpetersaurem Silber erhalten, Ueberschuss von chloriger Säure würde allmälige Zersetzung des Ganzen in Chlorat und Chlorür einleiten. Der Niederschlag wird in kochendem Wasser aufgelöst, wobei das beigemengte Silberoxyd zurückbleibt; die heiss filtrirte Lösung lässt beim Erkalten das reine Silbersalz in gelben Schüppchen anschiessen. Das trockne Salz explodirt bei + 105°. Mit Schwefel gemengt und mit einem Glasstabe umgerührt, bewirkt es Entzündung des Schwefels. Salzs. zersetzt das Salz unter heftiger Einwirkung und Bildung von Chlorsilber. 100 Th. des Salzes gaben 81,40—81,42 Chlorsilber, die Rechnung fordert 81,77. — Auf Quecksilberchlorid wirkt chlorigs. Kali wie reines Kali und die chlorige Säure entweicht; chlorigs. Silber zersetzt sich mit Quecksilberchlorid in Chlorsilber, chlorige Säure und Quecksilberoxyd. Mangansalze und Eisensalze werden von chlorigs. Alkalien oxydirt, Kupfersalze grün gefärbt.

Die Unterscheidung der chlorigen Säure von Chlor und Unterchlorsäure ist S. 74 mitgetheilt worden; auch die Chlorchlorsäure (*ac. chlorochlorique*) ist durch die Bildung von chlors. Salze mit Alkalien zu unterscheiden. Von den Gemengen aus chlors. Salzen u. Chlorüren, welche mit starken Säuren ein Gemenge von Chlor und Chlorchlorsäure* entwickeln, kann man die chlorigs. Salze leicht dadurch unterscheiden, dass man mit 8—10fach verdünnter Schwefels. aus letzterer reine chlorige Säure entwickeln, erstere aber gar nicht zersetzen kann.

Wirkung des Lichts auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors. Die wässrigen Lösungen der chlorigen Säure, Unterchlorsäure und Chlorchlorsäure gehen im directen Sonnenlichte unter Entwicklung von etwas Chlor und Sauerstoff in Chlorsäure über; im zerstreuten Lichte sind zu dieser Zersetzung Monate erforderlich. Bringt man dagegen die gasförmigen Säuren in vollkommen trocknen Flaschen ans Sonnenlicht, so setzt sich kryst. Ueberchlorsäure an den Wänden ab und ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff bleibt zurück. Hält man dabei unter Anwendung von chloriger Säure die Flasche immer kühl und im zerstreuten Lichte, so bildet sich statt der Ueberchlorsäure eine röthlich-braune Flüssigkeit, welche später, selbst im Dunkeln, in Ueberchlorsäure übergeht. Diese Flüssigkeit, vom Verf.

* Für ein solches scheint Millon auch die unterchlorige Säure zu halten, deren er in seiner ganzen Arbeit keine Erwähnung thut.

Chlorüberchlorsäure (*ac. chloroperchlorique*) genannt, zersetzt sich in der Hitze ohne Detonation, sie hat einen höhern Siedepunkt, als die früher beschriebene Säure, an feuchter Luft raucht sie sehr stark; durch Kalilösung zerfällt sie in 2 $Cl_2 O_7$ und $Cl_2 O_3$. Man nimmt diese Zersetzung am besten auch in der Kälte vor; durch Alkohol von 38° trennt man dann das chlorigs. Salz vom überchlors. und calcinirt beide für sich; dabei liefert allemal das überchlorsaure Kali doppelt so viel Chlorür, als das chlorigsaure. Die neue Säure ist also = $Cl_6 O_{17}$. — Man muss sich hüten, die Flacons, in denen sich Chlorüberchlorsäure befindet, mit fettigen Stöpseln zu schliessen; die Säure bildet mit dem Fette eine schwarze detonirende Verbindung, welche bei Oeffnung der Flaschen das Zerbrechen derselben bewirkt, wenn man nicht vorher den Flaschenhals in kochendes Wasser taucht.

Giesst man in einen 8—10 Litres grossen Ballon wenig Wasser, um die Luft darin mit Feuchtigkeit zu sättigen und giesst dann einige Grammen einer wässrigen Lösung von chloriger Säure (Unterchlors., Chlorchlors.), welche höchstens ihr eignes Vol. Gas enthält, hinein, so erfüllt sich der ganze Ballon mit dichten weissen Dämpfen, welche auch zum Halse hervorquellen. Diese Erscheinung dauert etwa ½ St. und tritt auch in sauerstofffreier Atmosphäre ein. Der Grund liegt wahrscheinlich in der Bildung von Chlorüberchlorsäure.

Auch die Chlorsäure geht, selbst in grossen Quantitäten, conc. Lösungen und in geschlossenen Räumen, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Ueberchlorsäure über.

Zersetzung des überchlorsauren u. chlorsauren Kalis in der Hitze. Da der Verf. die grosse Stabilität der chlorigsauren Salze erkannt hatte, so glaubte er anfangs, dass überchlorsaures Kali in der Hitze erst zu chlorigsaurem werde, besonders da er in geschmolzenem überchlorsaurem Kali in der That durch Behandlung mit Schwefelsäure chlorige Säure auffand. Er überzeugte sich jedoch später, dass sich in der That zuerst chlorsaures Kali bildet, welches Gelegenheit zu Bildung von chloriger Säure, oder bei Gegenwart von Chlorür von Chlorchlorsäure, durch Schwefelsäure giebt. — Serullas und Liebig geben an, dass chlorsaures Kali 44—45 p. c. des gebildeten überchlorsauren Kalis an Sauerstoff verlieren müsse, um durch Erhitzung in Ueberchlorsäure überzugehen. Der Verf. erhielt 50—53 p. c. Sieht man chlors. Kali als $Cl_2 O_7$, $KO + Cl_2 O_3$, Ko an, so müssten unter der Voraussetzung, dass im ersten Stadium der Zersetzung nur die chlorige Säure zerstört wird, 56 p. c. entwickelt werden.

Die bisher erörterten Thatsachen scheinen dem Verf. ganz für die Ansicht zu sprechen, dass alle Säuren des Chlors als Verbindungen von Ueberchlorsäure und chloriger Säure betrachtet werden können, nämlich:

Chlorige Säure $Cl_2 O_3$
Ueberchlorsäure $Cl_2 O_7$
Chlorsäure $Cl_2 O_3 + Cl_2 O_7 = 2\ Cl_2 O_5$
Chlorchlorsäure $2\,Cl_2 O_3 + Cl_2 O_7 = Cl_6 O_{13}$

Unterchlorsäure $3Cl_2O_3 + Cl_2O_7 = 4Cl_2O_5$
Chlorüberchlors. $Cl_2O_3 + 2Cl_2O_7 = Cl_6O_{17}$

Viele bisher anomal erscheinende Reactionen erklären sich durch eine Zersetzung dieser Verbindungen. Noch einfacher wird diese Ansicht dadurch, dass man mit Benutzung des Regnault'schen Theorems von der constanten Anzahl einfacher Moleküle in ganzen Verbindungsklassen die chlorige Säure als eine Ueberchlorsäure ansieht, in der ein Aeq. O durch ein Aeq. Cl ersetzt ist $= Cl_2O_6Cl_2$. — Alle Säuren des Schwefels lassen sich aus SO_3 u. aus SO_2S (unterschweflige S.) auf ähnliche Art construiren; die Säure von Langlois ist $SO_3 + SO_2S$, die Säure von Fordos & Gélis $2SO_3 + 7SO_2S$, die schweflige Säure $= 2SO_3 + SO_2S$, die Unterschwefels. $= 6SO_3 + SO_2S$; dazu kommt die Chlorschwefelsäure SO_2Cl_2, die Jodschwefels. SO_2J_2; Rose's Chlorschwefels. $SO_3 + SO_2Cl_2$. — Die Säuren des Stickstoffs lassen sich aus N_2O_5 und $N_2O_2N_2$ (Stickstoffoxydul, wobei $N_2 = O_3$ gilt) bilden; es ist salpetrige Säure $N_2O_5 + N_2O$ ($2N_2O_5 + N_2O_2N_2$), Stickstoffoxyd $= N_2O_5 + 3N_2O$ ($2N_2O_5 + 3N_2O_2N_2$), Untersalpeters. $= 3N_2O_5 + N_2O$ ($6N_2O_5 + N_2O_2N_2$) u. s. w. *(Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. T. VII.* 1843. *Mars. p.* 298—339.*)*

Ueber den Geruch narkotischer Stoffe und den Werth pneumatischer Extracte, von Dr. Meurer.

Längst bekannt ist es, dass der Bittermandel-Geruch noch dann im *Oleum Amygdalarum amararum aethereum*, in der *Aqua Amygdalar. amar.* und *Lauro-Cerasi* und ähnlichen Oelen und Wässern verbleibt, wenn man auch durch salpetersaures Silberoxydammoniak oder mit etwas Kali und einem Eisenoxyduloxydsalz die Blausäure, das Wirksame, aus denselben entfernt hat. Diese Sache ist so bekannt, dass sie schon Eingang ins Leben gefunden hat; in Russland darf nämlich nur solch ätherisches Bittermandelöl, welches daselbst häufig zur Bereitung von Liqueuren und Parfümerien verwendet wird, eingeführt werden, dem man seine Blausäure auf irgend eine Weise entzogen hat. Bei uns wird leider noch keine solche Rücksicht genommen, sondern es wird gleichzeitig bei Verwendung zu den oben erwähnten Zwecken, nebst dem, was man haben will, dem Riechstoffe der bittern Mandeln, auch die Blausäure zum Nachtheile der Consumenten mit benutzt.

Diese Eigenthümlichkeit hat schon längst im Verf. den Gedanken erregt, dass der Geruch etwas getrennt zu denkendes sei, unabhängig von der Wirkung, die man oft aus ihm zu erkennen glaubt; längst schon hat er namentlich den narkotischen Geruch nur als eine Warnungstafel angesehen, welche der Pflanze angehängt ist, um vor dem Gifte, welches sie verbirgt, zu schützen. Bestätigung erhält diese

Ansicht noch dadurch, dass mehrere sehr stark riechende organische Stoffe, wie z. B. die ätherischen Oele, eine ganz gleiche Elementarzusammensetzung besitzen; ferner auch, dass die Pflanzenalkaloide, namentlich die der narkotischen Pflanzen, ohne allen Geruch sind. Hiervon giebt es allerdings zwei Ausnahmen, das Alkaloid des *Conium maculatum* und der *Nicotiana tabacum*, diese beiden Alkaloide sind aber flüchtig, und daher kommt es wohl, dass hier Riechstoff und das wirksame (Alkaloid) mit einander verbunden sind.

Um nun diese Ansicht auch durch Beweise zu rechtfertigen, stellte M. Versuche mit der *Aq. Opii*, demjenigen Stoffe, dem der narkotische Geruch in vollem Maasse beiwohnt, und jederzeit zu haben ist, an, der auch in neuerer Zeit in der Heilkunde eingeführt worden ist. Das mit Sorgfalt bereitete Wasser, wovon man nach unserer Pharmakopöe aus einer Unze *Opium crudum siccum* fünf Unzen bereitet, hat den Geruch des Opiums im vollsten Maasse, dahingegen die Alkaloide desselben, welche doch das Wirksame des Opiums unbezweifelt enthalten, eben so wie die Mekonsäure, an welche diese Alkaloide gebunden sind, durchaus nicht eine Spur eines narkotischen, dem Opium ähnlichen Geruchs besitzen.

Die vergleichenden Versuche mit der *Aqua Opii* u. dem *Opium purum* wurden an zwei Hunden angestellt.

Aus den Resultaten ging hervor, dass das Opiumwasser, ob es gleich den ganzen Riechstoff des Opiums enthält, doch ein ganz unwirksames Mittel ist, denn es erhielt doch wenigstens jeder der Hunde das Riechende von acht Scrupel Opium, welches keine Symptome, die wir vom Opium kennen, hervorbrachte, da doch bei dem grössern eine halbe Drachme und bei dem kleinern sogar funfzehn Gran sehr heftige Symptome, welche mehr als einen Tag anhielten, erzeugte.

Nehmen wir nun diese Erfahrung mit dem in der Einleitung vom vorhandenen Bittermandel-Geruch nach Entfernung der Blausäure, von der gleichen Elementarzusammensetzung der verschiedenartigst riechenden ätherischen Oele und von der Geruchlosigkeit aller fixen Pflanzenalkaloide zusammen, so werden wir wohl berechtigt sein zu behaupten, dass der Geruch etwas ganz unabhängiges ist, und nichts für die Wirksamkeit eines Mittels beweisen kann, besonders wo man dieselbe in einem Pflanzenalkaloid oder dessen Salze zu suchen berechtigt ist.

Hieran knüpft M. nun noch die Beurtheilung der von einigen Aerzten und Apothekern in neuerer Zeit in den Arzneischatz aufgenommenen pneumatischen Extracte narkotischer Pflanzen. Sie verstehen darunter die mit Hülfe der Luftpumpe zur Extractconsistenz gebrachten ausgepressten Säfte narkotischer Pflanzen, und glauben in dieser Bereitungsart ein Mittel gefunden zu haben, wodurch das Wirksame der Pflanze, aus der es bereitet, im Extracte in vollem Maasse erhalten werde. Diese Pflanzenextracte unterscheiden sich von denen nach der sächsischen und preussischen Pharmakopöe bereiteten, welche Bereitung sich auf die schöne Untersuchung Geiger's über den Schierling gründet, dadurch, dass sie eine lebhaftere grüne Farbe und einen stärkern narkotischen Geruch besitzen, ferner dass

sie den Eiweisstoff, der durch die verbesserte Geiger'sche Methode entfernt wird, wieder aufgenommen, aber das, was der Weingeist noch aus den ausgepressten Pflanzenstoffen auszieht, und was gerade nach der erwähnten Untersuchung Geiger's das Wirksamste ist, entbehren.

Jedem, der einigermaassen nachdenkt, kann die grüne Farbe der erwähnten Extracte nicht als Beweis der Wirksamkeit gelten, da diese vom Chlorophyll, einem ganz unwirksamen und allgemein verbreiteten Bestandtheile der Pflanzen herrührt; dass aber der Geruch auch nichts beweist, geht aus obigen Versuchen deutlich hervor. Der Eiweisstoff, den man fälschlicher Weise abzuscheiden unterlässt, hat, ausser dass er nur die Masse vermehrt, ohne anders als nährend wirken zu können, noch den grossen Nachtheil, dass er das Verderben der Extracte herbeiführt, einen Nachtheil, den jeder praktische Apotheker kennt und der schon deshalb den nach der jetzigen Vorschrift der Pharmakopöe bereiteten Extracten vor den mit Hülfe der Luftpumpe eingedickten einen Vorzug ertheilt, welcher Vorzug aber dadurch erst recht hervortritt, dass bei der auf Geiger's Untersuchungen gegründeten Bereitung unserer Pharmakopöen die narkotischen Extracte nicht blos des Eiweissstoffes entbehren, sondern dass sie das mit Weingeist aus den Rückständen des Auspressens Ausgezogene, noch zugesetzt erhalten, welches letztere mehr Wirksames enthält als der blos durch Auspressen der Pflanzen erhaltene Saft. Wäre man nun auch im Stande, mit Hülfe der Luftpumpe so viel ausgepresste Pflanzensäfte einzudicken, als consumirt würden, und verdürben diese Extracte auch nicht, so ist es doch wohl aus dem Angeführten hinlänglich bewiesen, dass der Arzneischatz dadurch keine Vermehrung erhalten hat, die der leidenden Menschheit etwas nützen könnte. *(Casper's Wochenschr. für die ges. Heilkunde* 1843. *No.* 16.*)*

Ueber das Verhalten des Moschus zu Goldschwefel, Kermes, Ammoniak u. s. w., von Wimmer.

Schon Geiger bemerkt, dass Goldschwefel den Geruch des Moschus zerstöre, Kermes denselben zwiebelartig mache. Diese Angabe veranlasste den Verf. zu folgenden Versuchen:

Einen halben Gran von dem besten tunquinischen Moschus, (der erst kurze Zeit vorher aus einem sehr ansehnlichen Moschusbeutel geleert war) rieb W., um diesen möglichst fein zu vertheilen, mit fünf Gran weissen Zucker ab und setzte hierauf 10 Gran Goldschwefel hinzu, worauf er das gutgemengte Pulver in ein wohl verstopftes und bezeichnetes Glas brachte. — Schon bei dem Zusammenreiben obigen Gemenges verminderte sich der vorher sehr starke Bisamgeruch ungemein, und nach Verlauf von ungefähr 4 Stunden konnte man nicht den mindesten Geruch mehr wahrnehmen. W. wiederholte diesen Versuch und erhielt wieder genau dasselbe Resultat.

Aus früheren Erfahrungen wissend, dass Salmiakgeist den Geruch des Moschus ungemein erhöhe, brachte W. eine kleine Probe obigen geruchlosen Gemenges in ein Uhrgläschen und befeuchtete es mittels eines Glasstäbchens mit Salmiakgeist. Augenblicklich entwickelte sich wieder der Moschusgeruch mit ganzer Intensität und verblieb auch dann noch, als das wieder völlig trocken gewordene Pulver lange Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt blieb. Eine zweite kleine Quantität von obigem geruchlosen Gemenge versetzte W. mit Aetzkalilauge. Unter rascher Zersetzung des Goldschwefels entwickelte sich nun anfangs etwas Aetzammoniak und später verblieb ein schwacher, eigenthümlich moderartiger, von dem Moschusgeruche aber ganz verschiedener Geruch. Setzte man nun einigen Tropfen dieses Gemenges Aetzammoniak hinzu, so war der Moschusgeruch wieder vollkommen hergestellt.

Einer dritten Probe obigen Gemenges mit *Sulphur aurat.* setzte W. sehr concentrirte syrupdicke Phosphorsäure hinzu. Anfangs konnte er keinen Geruch bemerken, aber bald entwickelte sich wieder ein moderartiger, jedoch nicht unangenehmer Geruch, der sich auf Zusatz von Aetzammoniak sogleich wieder in einen rein moschusartigen verwandelte.

Ganz auf dieselbe Weise, wie bei Goldschwefel, machte W. nun auch ein Gemenge von Moschus mit *Kermes minerale*, und wirklich modificirte sich der Geruch des Moschus sehr. Mit Aetzammoniak konnte man wieder den reinen Moschusgeruch herstellen. Aehnliche Gemenge mit *Antimonium crudum*, *Regulus Antimonii*, *Flor. Sulphur.*, *Lac. Sulphur.* und *Auripigment. nativ.* behielten auch noch nach längerer Zeit ihren reinen Moschusgeruch.

Man unterwarf nun 1 Gran Moschus mit 3 Drachmen destillirten Wassers einer vorsichtigen Destillation im Sandbade. Das erhaltene, etwas über 2 Drachmen wiegende Destillat war vollkommen wasserhell und farblos, und besass einen ausgezeichnet starken, reinen Moschusgeruch, und nur geringen faden Geschmack.

Es reagirte weder sauer noch alkalisch und verhielt sich gegen Reagentien wie destillirtes Wasser*. Einer kleinen Probe dieses Destillats setzte man nun Aetzkali hinzu; augenblicklich modificirte sich wieder der Moschusgeruch in einen eigenthümlich moderartigen, der aber durch Zusatz von Aetzammoniak wieder ganz rein moschusartig wurde. Einer andern Probe von obigem Destillate setzte man einige Tropfen nur wenig verdünnter Schwefelsäure hinzu, wodurch man dasselbe Resultat wie oben bei Phosphorsäure erhielt.

Da die Wirkung des Moschus auf den menschlichen Organismus durch den Goldschwefel wohl schwerlich aufgehoben werden möchte, und da der Bisamgeruch für manche Personen unerträglich ist, so wäre hiermit dem Arzte auch ein Mittel an die Hand gegeben, Moschus zu ordiniren, ohne dass die Patienten von Moschusgeruch be-

* Das Resultat möchte wohl anders ausfallen, wenn man mehr Moschus der Destillation unterwirft.

tigt würden. Sollte aber die Güte des in einem solchen geruchlosen Gemenge mit Goldschwefel sich befindlichen Moschus in Zweifel gezogen werden, so könnte man sich durch ein Paar Tropfen Salmiakgeist sehr leicht zur Genüge überzeugen. *(B. R. XXIX. p. 50—56.)*

Alkoholgehalt einiger Weine und Biere, nach Christison.

Die Prüfung der Flüssigkeiten geschah auf die Weise, dass der Wein nahe bis zur Trocke abdestillirt wurde, welches mit völliger Vermeidung des Anbrennens geschehen konnte. Aus dem spec. Gew. des Destillats wurde dann der Alkoholgehalt berechnet. Folgende sind die von ihm erhaltenen Resultate:

Weinsorten.	Wasserfreier Alkohol in Procenten
Portwein, schwacher	14,97
— Mittel von 7 Weinen	16,20
— starker	17,10
— weisser	14,97
Sherry, schwacher	13,98
— Mittel von 13 älteren Sorten	15,37
— starker	16,17
— Mittel von 9, in Ostindien aufbewahrten Sorten	14,72
Madre da Xéres	16,90
Madeira, lange in ostindischen Kellern aufbewahrt, starker	16,90
— — — — schwacher	14,09
Teneriffa, lange in Calcutta eingekellert	13,64
Cercial	15,15
Lisbonne sec	16,14
Ammontillado	12,63
Claret, von 1811	7,72
Chateau Latour von 1815	7,78
Rosan, 1825	7,61
Claret ordin., beste Sorte	8,99
Rivesaltes	9,31
Malmsey	12,86
Rüdesheimer, beste Sorte	8,40
— gewöhnliche Sorte	6,90
Hambacher, beste Sorte	7,35
Edinburger Ale, vor dem Abziehen	5,70
— — nach zweijährigem Liegen in Bouteillen	6,06
Porter, nach viermonatlicher Aufbewahrung	5,36

Im Allgemeinen zeigt es sich, dass der Handelswerth der Weine nicht mit ihrem Gehalte an Alkohol im Verhältnisse steht. Die Meinung, dass die Weine durch Lagern an Alkoholgehalt gewinnen, ist richtig, aber nur bis zu einer gewissen Zeit, nach welcher der Alkoholgehalt allmälig anfängt, wieder abzunehmen, und von diesem Zeitpunkte an gewinnt der Wein nicht mehr an Werth durch Verwahrung, wenn er sich dabei auch lange erhalten lässt. *(Jahresber. XXI. pag. 393—395.)*

Chemische Untersuchungen des *Fucus amylaceus*, v. Bley und Riegel.

Der *Fucus amylaceus* ist auch von den beiden Genannten chemisch untersucht worden, und zwar nach den gewöhnlichen Methoden. Bley fand in 1000 Theilen: 185 Wasser, 175 Fett, 24,5 desgleichen (beide mit Farbstoffen verunreinigt) 0,5 Flechtensäure (d. h. nämlich sauer reagirende kleine Nadeln, welche Erd- und Metallsalze fällten, und aus der wässrigen Lösung anschossen, welche man erhielt, als das alkoholische Extract zu Abscheidung der Fette mit heissem Wasser behandelt wurde), 12 Gummi, 9 Eiweiss, 2 Chlorcalcium, 17,2 Chlornatrium, 375 Pectin mit gallerts. Salzen und Stärkespuren, 38,5 Flechtenstärke, 160,8 Faserstoff. Die Asche des letztern enthielt Kochsalz, schwefels. Kalk und schwefels. Magnesia, kohlens. Kalk und Magnesia, Eisenoxyd, Kieselerde und jodsaure Salze (?; die Gegenwart des Jods in dieser Gestalt ist dadurch wohl noch nicht erwiesen, dass die Asche mit Schwefels. Jod entwickelt und mit salpetersaurem Silber Jodsilber giebt).

Riegel fand in 1000 Th. 785 in W. lösliche Gelatine, 60 Stärke, 121 stärkeartiges Skelett, 6,3 Harz, 18,5 Chlornatrium, 5,4 Chlormagnesium, 3,8 schwefels. Natron. Beim Verbrennen des Skeletts blieb eine Asche, die schwefelsaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde und Magnesia enthielt. Die Angabe, dass der *Fucus amylaceus* kein schwefelsaures Natron enthalte, wird durch Riegel's Versuche widerlegt. Zu Aufsuchung des Jods wurde eine grössere Quantität zu Asche verbrannt, dieselbe gehörig ausgelaugt, und die erhaltene Salzmasse nach den gebräuchlichen Methoden auf Jod untersucht; in 2 Versuchen fielen die Resultate negativ aus. Man verbrannte eine neue Quantität (2 ℔.) des Fucus zu Asche, und es gelang, mittels des Verfahrens von Kastner und Berzelius, Spuren von Jod in derselben aufzufinden. Die Erschöpfung des Vorrathes erlaubte Riegel keine weiteren, die Quantität des Jods bestimmenden Versuche*.

---

* In Beziehung auf die von Herrn Dr. Riegel gemachten Erfahrungen, muss ich bemerken, dass es mir ebenfalls nicht gelungen ist, Jod oder irgend eine Verbindung desselben in der Kohle oder Asche von *Fucus amylaceus* nach-

Gelatinöse Substanz: Wird die Alge mit Wasser gekocht, und das Decoct heiss filtrirt, so erstarrt es beim Erkalten zu einer klaren durchsichtigen Gallerte; bei der Behandlung mit hinreichendem kalten Wasser schwillt sie darin auf und ein verhältnissmässig geringer Antheil dieses Bestandtheils wird davon aufgenommen. Die Auflösung in kaltem Wasser ist schwach gelblich und scheidet, auf Zusatz von Alkohol, eine gelatinöse Substanz aus in farblosen, durchscheinenden Klumpen, die beim Trocknen eine bräunliche Farbe annehmen, ihre Durchsichtigkeit aber beibehalten. Im trocknen Zustande bildet sie eine elastische, vom glatten Gefässe sich leicht ablösende und aufrollende Substanz; die bräunliche Farbe kann ihr grossentheils durch Behandlung mit Thierkohle entzogen werden. Sie ist geruch- und geschmacklos, schwillt in kaltem Wasser auf, und ist theilweise darin löslich; in kochendem Wasser scheint sie in allen Verhältnissen auflöslich zu sein, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer klaren durchsichtigen Gallerte, selbst bei einem Gehalte von nicht mehr als 2%. Von Alkohol und Aether wird diese Substanz nicht aufgelöst, obgleich sie darin etwas aufquillt. Säuren und Chlorwasser lösen sie auf, die Auflösung, wenn nicht sehr concentrirt, wird nicht von Alkohol gefällt, was eine Veränderung anzeigt; Chlorwasserstoffs. scheint hiervon eine Ausnahme zu machen. Von Aetzkali- und Aetznatronlauge wird sie langsam auflöslich, aus der Auflösung wird sie durch Säuren gefällt. Die Auflösung der kohlensauren Alkalien, so wie Kalkwasser lösen nichts davon auf, ein geringes Aufquellen in diesen Flüssigkeiten ist zu bemerken. Die klare Lösung in Wasser wird von basischem Bleiacetat in gelatinösen Klumpen gefällt, Eisenchlorid erzeugt darin einen geringen blassgelben Niederschlag, Jodtinctur schmutzigbraune Flocken, salpetersaures Quecksilberoxydul schwache Trübung, Quecksilberchlorid reichliche weisse Flocken. Neutrales Bleiacetat, schwefelsaures Kupfer, Galläpfelinfusion und salpetersaures Silber verändern sie nicht. Bei der trocknen Destillation liefert sie saure Producte, durch Zusatz von Kali werden sie jedoch ammoniakalisch. Aus Obigem geht hervor, dass diese Substanz eine grosse Uebereinstimmung mit der von Herberger in dem *Lichen Caragheen* aufgefundenen gallertartigen Substanz zeigt, und wesentlich von der von Mulder in den essbaren Vogelnestern aufgefundenen eigenthümlichen Substanz, Neossin genannt, abweicht. Dadurch wird die Behauptung, dass die essbaren Vogelnester grösstentheils aus dem *Fucus amylaceus* bestehen sollen, gewissermaassen zweifelhaft gemacht.

Harz: dieses besteht aus zwei Harzen, wovon das eine Alphaharz, in Aether löslich, das andere, Betaharz, in Aether unlöslich ist. Die alkoholische Lösung des erstern wird von einer alkoholischen Lösung des neutralen essigsauren Bleis weiss gefällt, von salpetersau-

---

zuweisen; eben so wenig konnte irgend eine Spur Brom aufgefunden werden. Die von mir untersuchte Asche zeigte sich besonders reich an Kalksalzen.

Anm. des Hrn. Dr. Winckler.

rein Silber schwach getrübt; schwefelsaures Kupfer bildet einen blassgrünen Niederschlag. Das zweite wird von neutralem essigsaurem Blei bräunlichgelb gefällt; beide scheinen elektronegativer Natur zu sein. *(Jahrb. für pract. Chem. VI. p. 1—10.)*

Weitere Untersuchungen über *Paris quadrifolia*, v. Walz.

Im Centralbl. 1841. pag. 690 haben wir die vom Verf. mit den Blättern der *Paris quadrifolia* angestellte Untersuchung mitgetheilt. Der Verf. hat nun auch die Wurzel, die Samenkapsel und die Samen der Pflanze mittels eines gleichen, von ähnlichen Erscheinungen begleiteten Verfahrens untersucht. Er fand in der Wurzel ausser Paridin (der smilacinähnliche Stoff), noch Asparagin, ein eignes Fett, Chlorophyll, dieselben Harze, wie in den Blättern, viel Stärke, Gummi, Schleimzucker, Pectin, Holzfaser, Phosphors., Citronensäure, Aepfels., Kalk, Magnesia, Kali. — Die Samenkapsel enthielt einen violetten Farbstoff, Paridin, Spuren von Asparagin und fettem Oele, Weichharz, Stärke, Schleimzucker, Gummi, Pectin u. dieselben Salze, wie die Wurzel. Der Same enthielt fettes Oel, Paridin, Asparagin, Spuren von Chlorophyll, die überall aufgefundenen Harze, Stärke, Gummi, Schleimzucker, Pectin und dieselben Salze, wie die anderen Pflanzentheile. — Das Paridin wurde aus den heissen alkoholischen Auszügen dargestellt, nachdem man durch Bleizucker Harz und organische Säuren, durch Bleiessig die Asparaginsäure und das Gummi ausgefällt hatte. Es krystallisirte schon durch Abdestilliren des Weingeistes, wurde durch Umkrystallisiren, Behandlung mit Thierkohle, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether gereinigt u. entfärbt.

Ueber die Eigenschaften einiger der merkwürdigsten Bestandtheile der *Paris* wird noch Folgendes mitgetheilt:

Der violette Farbstoff der Samenkapsel ist dunkelviolett, von glänzendem Bruche, zerreiblich, wenig in W., gar nicht in Aether, gut in Weingeist löslich, wird durch Säuren roth, durch Alkalien dunkelblau, schmilzt und verbrennt in der Hitze, fällt Erden und Metalloxyde. Man erhält ihn am besten durch Fällen der kalthereiteten weingeistigen Tinctur mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen des Schwefelbleis durch Weingeist.

Was früher bei Untersuchung der Wurzel als ein eigenthümliches Fett beschrieben wurde, fand sich, bei näherer, genauerer Prüfung, zusammengesetzt aus dem in den Samen aufgefundenen fetten Oele, etwas kratzendem Harze und Paridin. — Bei späterer Arbeit erhielt man eine grössere Partie des erwähnten Fettes auf die Weise, dass man die mit Wasser u. gewöhnlichem Weingeist erschöpfte Wurzel vermittelst Aethers auszog. — Das, durch Behandeln mit kaltem Weingeist von 0,850 spec. Gewicht von Harz und Paridin befreite Oel zeigte folgende Eigenschaften:

Es besitzt eine goldgelbe, wenig ins Grünliche spielende Farbe, ist von mildem Geschmacke und eigenthümlichem, an Buttersäure erinnerndem Geruche, trocknet an der Luft nicht aus, und besitzt ein spec. Gew. von 0,935. — In gewöhnlichem Weingeiste ist es unlöslich, eben so in kaltem absolutem Alkohol; löslich dagegen in 6—8 Theilen kochenden, absoluten Alkohols, fällt aber nach dem Erkalten zum grössten Theile wieder heraus; in gewöhnlichem und absolutem Aether löst es sich sehr leicht. — Aus dem Samen erhält man es ebenfalls von grüner Farbe; es ist hier durch wenig Chlorophyll gefärbt, welches sich durch öfteres Behandeln mit Weingeist ziemlich leicht entfernen lässt. — Noch über dem Gefrierpunkte des Wassers erstarrt es zu einer gelblichweissen Masse. — Mit Ammoniak bildet es ein dickflüssiges Liniment; mit den Oxyden der reinen Alkalimetalle eine farblose Seife, die mit Kali schmierig, mit Natron dagegen so fest, wie die medicinische ist; beim Scheiden mit Säuren erhält man eine fast farblose Oelsäure, die jedoch ziemlich leicht erstarrt. — Weitere Versuche mit diesem Oele muss sich Walz auf später vorbehalten, da durch die angeführten der ganze Vorrath verbraucht wurde.

Paridin. Hat man, wie bereits früher mitgetheilt wurde, das Kraut mit essigsaurem Wasser erschöpft, und hierauf mit Alkohol ausgezogen, alsdann dem weingeistigen Extracte das Chlorophyll u. Weichharz durch Aether entzogen, so digerirt man den Rückstand mit Weingeist von 0,920 und reiner Thierkohle längere Zeit, filtrirt heiss, und lässt erkalten. — Hierbei ereignet es sich fast immer, dass nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse erstarrt, aus der man weder durch Filtration noch durch verschiedene andere versuchte Methoden das Paridin scheiden kann. — Ist dieser Fall eingetreten, so destillire man den Weingeist so weit als möglich ab, und verdampfe das Ganze im Wasserbade zur Trockne. Jetzt löse man die trockne Masse in 16—20 Theilen destillirten Wassers auf, und überlasse sie einige Zeit sich selbst. — Nach mehreren Stunden scheidet sich das Paridin in feinen atlasglänzenden Krystallen ab, die sich durch Absetzen und Filtriren von aller Flüssigkeit befreien lassen. — Nach dem Trocknen stellt das auf diese Weise erhaltene Paridin eine ganz weisse zusammenhängende Masse von Atlasglanz dar. In Aether fast unlöslich; in kaltem Alkohol von 94% lösen sich etwa 2%. In gewöhnlichem Alkohol lösen sich fast 6%, in Wasser dagegen nur $1\frac{1}{2}$%.

Beim Uebergiessen des reinen Paridins mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich anfangs gelb und löst sich später mit schöner blutrother Farbe auf. Durch Verdünnen mit Wasser fällt es wieder, wie es scheint, unverändert heraus. Verdünnte Schwefelsäure färbt es nur schwach gelblich, beim Erhitzen wird es, nachdem die Säure concentrirter geworden, ebenfalls roth. Lässt man längere Zeit in der Hitze die Säure darauf einwirken, so wird das Paridin zerstört, es scheidet sich Kohle ab unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure von 1,540 spec. Gew. löst es schnell zu einer gelben

Flüssigkeit auf, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser nichts abscheidet. Salpetersäure von 1,224 spec. Gew, äusserte in der Kälte nur schwache Wirkung, dagegen in der Hitze wirkte es auflösend und später zerstörend. Salzsäure von 1,164 spec. Gewicht löst es ebenfalls auf ohne Farbenveränderung. Phosphorsäure von 1,360 spec. Gewicht wirkt der Schwefelsäure ähnlich, sie erzeugt rothe Färbung. Essigsäure wirkt lösend. Aetzende Alkalien wirken in der Hitze zerstörend darauf ein.

Zur Ermittelung der elementaren Zusammensetzung dieses Stoffes verdankt W. Herrn L. Gmelin in Heidelberg folgende Ergebnisse:

	Lufttrocknes Paridin.		Bei 100° C. getrocknetes Paridin.			
C	51,01	51,09	55,97	55,51	6 = 450,0	55,4
H	7,67	8,02	7,38	7,76	10 = 62,5	7,7
O	41,32	40,89	37,15	36,75	3 = 300,0	36,9
	100.	100.	100.	100.	812,5	100,0

Gmelin setzt in die absolute Richtigkeit dieser Formel einige Zweifel wegen des Gehalts an Fuselöl, das untersuchte Paridin war nämlich mit fuselhaltigem Weingeist bereitet und es bindet das Fuselöl sehr fest.

Der Verf. hat später einige Analysen mit ganz reinem, durch Bleioxyd keinen Fuselgeruch mehr entwickelnden Paridin angestellt und fand:

	Bei 100° C.			Bei 25° C.
C	55,132	14 = 1050,0	55,26	52,173
H	7,893	24 = 150,0	7,89	8,707
O	36,975	7 = 700,0	36,85	39,820
	100,000	1900,0	100,00	100,000

Das trockne Paridin scheint also = C_{14} H_{24} O_7 zu sein, und das Wasser im lufttrocknen 1 Atom zu betragen.

Eine durch Gallustinctur fällbare eigenthümliche Substanz der *Paris* ist gelblich, glänzend, brüchig, in der Hitze unter thierischem Geruche schmelzbar und mit Zurücklassung poröser Kohle verbrennlich, von bitterem, ekelhaft kratzendem Geschmacke, in Aether fast gar nicht, in W. und Weingeist leicht löslich; nicht krystallisirbar. *(Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p. 284—291. u. VI. p. 10—15.)*

Untersuchung der *Convallaria multiflora*, von Walz.

Das Kraut mit den Stengeln lieferte folgende Bestandtheile: Asparagin, Schleimzucker, Stärkmehl, Gummi, Pflanzenleim, durch Gerbstoff fällbar, eigenthümliche, durch Gerbstoff fällbare Substanz (stickstoffhaltig), ein gelbliches Harz von kratzendem Geschmacke,

Pectin, Aepfelsäure, Citronensäure, Salzsäure (sehr wenig), Phosphorsäure, Kali, Magnesia, Kalk, Thonerde. Interessant ist das Vorkommen der nicht unbedeutenden Menge an Säuren und Basen im Kraute und den Stengeln, während sie in der Wurzel fast ganz fehlen.

Durch Ausziehen des gepulverten Krautes mit den Stengeln vermittelst Wassers in der Real'schen Presse erhält man eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit von fade süssem, etwas kratzendem Geschmacke. Bleizucker erzeugt darin einen Niederschlag von gelber Farbe, der nach der Zersetzung eine fast farblose Flüssigkeit liefert, die sich zusammengesetzt fand aus Phosphorsäure, Spuren von Salzsäure, Citronen- und Aepfelsäure, ferner aus etwas des durch Gallus fällbaren Stoffes, Pflanzenleim, etwas Gummi und Spuren des erwähnten Harzes.

Durch Bleiessig wird in der vom Bleizuckerniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ein starker gelblicher Niederschlag erzeugt, in dem sich nach der Zersetzung finden liess: Gummi, etwas Harz, stickstoffhaltige Substanz, Spuren von Asparagin, letzteres wahrscheinlich dem Niederschlage anhängend. Nachdem nun die Flüssigkeit vermittelst Hydrothionsäure vom vorhandenen Bleioxyde getrennt worden war, wurde sie mit Ammoniak genau neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb ein braunes Extract von süssem, hintennach bitter kratzendem Geschmacke, und starkem Geruche nach Bienenhonig. Aether, damit längere Zeit in Berührung, und dann bis zum Sieden erhitzt, färbte sich schwach weingelb und hatte demselben nur gelbes Harz von kratzendem Geschmacke entzogen.

Mit wenig absolutem Alkohol mischte sich das in Aether unlösliche Extract zu einer braunen klaren Flüssigkeit, in der jedoch bei Zusatz von mehr Alkohol eine starke Trübung entstand. Der Niederschlag setzte sich bald zu Boden und verwandelte sich in eine braune schmierige Masse von eigenthümlichem stark kratzendem und ekelhaft bitterm Geschmacke. In Weingeist war diese Masse unlöslich, löste sich dagegen sehr leicht und vollständig in Wasser. Alle in Anwendung gebrachten Reagentien zeigten keine Reaction, ausgenommen frisch bereitetes Galläpfelinfusum; dieses erzeugte starken flockigen Niederschlag. Es wurde alles gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und weiter untersucht; er bestand aus Pflanzenleim und stickstoffhaltiger Substanz. Nachdem aus der vom Gallusniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit aller Gerbstoff entfernt war, enthielt sie noch Asparagin, Spuren von Gummi und Schleimzucker, nebst einigen essigsauren Salzen.

Destillirt man von der alkoholigen Tinctur den Weingeist ab und lässt erkalten, so scheiden sich nach kurzer Zeit sehr feine Nadeln von Asparagin aus. Das Ganze wurde jetzt mit gereinigter Thierkohle behandelt, wodurch sich die dunkle braunrothe Farbe in eine weingelbe verwandelte, zugleich war aller kratzende und bittere Geschmack der Flüssigkeit verschwunden und Gallusinfusum gab nur noch geringe Trübung. Beim langsamen Verdunsten schieden sich wenig Krystalle von undeutlicher Form ab, später fielen gelbliche Flocken

zu Boden. Diese Flocken waren, bei weiterer Prüfung, Asparagin mit etwas Harz, stickstoffhaltiger Substanz und Spuren essigsaurer Salze untermischt. In der Flüssigkeit war noch enthalten: Schleimzucker, Kali, Kalk, Magnesia und Thonerde in Form von essigsauren Salzen, so wie eine geringe Menge der stickstoffhaltigen Materie. — Alkohol entzog der Kohle die stickstoffhaltige, bitter-kratzende Substanz wieder, und so wurde sie in möglichster Reinheit, aber nicht farblos erhalten.

Nach dem Ausziehen des Krautes mit Wasser wurde es jetzt mit Weingeist in der Real'schen Presse so lange behandelt, als noch lösliche Theile aufgenommen wurden. — In sämmtlichen Tincturen brachte kein Reagens Trübung hervor, der Weingeist wurde abdestillirt, und der Rückstand sehr vorsichtig verdampft; es schieden sich bald viele grüne Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt wurden und sich bei genauer Untersuchung aus Chlorophyll mit wenig Harz zusammengesetzt zeigten. Das Filtrat zur Extractdicke verdampft, trat an Aether noch wenig Chlorophyll und Harz ab. Der mit Aether gewaschene Theil löste sich nur zum Theil in absolutem Alkohol; dieser nahm Harz, Pflanzenleim und besonders stickstoffhaltige Substanz auf. — Beim Behandeln des alkoholigen Extracts mit Wasser schied sich das Harz rein aus. Die Lösung war durch Gallusinfusum ganz in weisslichen Flocken fällbar. Aether entzog dem bereits durch W. und Weingeist erschöpften Kraute nur noch Spuren von Chlorophyll und Harz. Ein Theil des Krautrückstandes, mit Essigsäure behandelt, trat an diese noch ab: Pflanzeneiweiss, etwas Harz, Kalk, Magnesia und Thonerde. Aetzkali entzog vorzüglich Pectin und liess viele Faser zurück, die nach dem Verbrennen sehr wenig Asche gab, welche aus salzsauren, phosphorsauren und kohlensauren Salzen bestand.

In der getrockneten Wurzel wurden folgende Bestandtheile gefunden: Asparagin, Pflanzenleim, stickstoffhaltige Substanz, gelbes Harz von kratzendem Geschmacke, als Hauptbestandtheile Schleimzucker und Stärkmehl, dann von Pectin, Aepfelsäure, Citronensäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kali, Magnesia, Kalk und Thonerde sehr wenig.

Es ist kaum möglich, die gepulverte Wurzel mit Wasser auszuziehen. Das Ganze quillt zu einem schleimig zähen Magma auf, woraus sich nicht einmal durch vorsichtiges Pressen die Flüssigkeit scheiden lässt.

Aus diesem Grunde wurde die Wurzel mit Weingeist von 0,854 so lange in der Real'schen Presse behandelt, als sich etwas zu lösen schien. — Die geistige Tinctur besass sehr süssen, hintennach etwas ekelhaft bitter kratzenden Geschmack, verhielt sich aber, mit Ausnahme des Gerbstoffes, gegen alle Reagentien indifferent. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, blieb eine zähe syrupartige Masse zurück; diese löste sich in absolutem Alkohol nur zum Theile unter Rücklassung von reinem Schleimzucker in sehr bedeutender Menge (die quantitative Bestimmung folgt später), von Spuren verschiedener Salze und Asparagins. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Asparagin, etwas Gummi, Schleim und Schleimzucker nebst Spuren

von Salzen, als Kali, Kalk, Magnesia u. s. w. — Die durch Weingeist erschöpfte Wurzel wurde jetzt mit Wasser auszuziehen versucht, dieses war jedoch in der Real'schen Presse nicht möglich. — Mit 20 bis 30 Theilen Wassers erweichte sich der Rückstand zu einer dicken Masse, die sich in lange Fäden ziehen liess. Durch langsames und öfteres Pressen konnte die Flüssigkeit von dem Ungelösten getrennt werden. Sie besass einen faden, süssen Geschmack, der hintennach bitter und kratzend war, jedoch in weit geringerem Grade, als der geistige Auszug.

Nähere Beschreibung des bitter kratzenden Stoffes. Er stellt eine gelbliche Masse dar, ist leicht zerreiblich, löst sich schwer in Aether, dagegen leicht in Alkohol und Wasser, schmeckt ekelhaft kratzend und bitter, und wird nur durch Gallustinctur (besser durch ein wässriges Galläpfelinfusum) aus seiner Lösung in gelblichen Flocken gefällt. Beim Erhitzen schmilzt er nur unvollständig, bläht sich später stark auf, entwickelt erstickende Dämpfe, verbrennt mit russender Flamme, und hinterlässt eine sehr poröse Kohle. *(Jahrb. der prakt. Pharm. VI. p.* 15—21.)

Kleinere Mittheilungen.

Eisengrünender und eisenbläuender Gerbstoff. Cavallius hat gefunden, dass die eisengrünenden Gerbsäuren mit essigsaurem Eisenoxyd blaue Verbindungen geben und dass ihre grüne Eisenverbindung auch durch richtigen Zusatz von essigs. Bleioxyd u. selbst durch vielen Leim blau wird. Eine Verbindung eisengrünender Gerbsäure mit Bleioxyd wird durch schwefels. Eisenoxyd blau. Eine eisengrünende Gerbsäure wird, in W. gelöst, und mit Eisenspänen vermischt, nach einiger Zeit der Berührung mit Luft blau. Diese, auf die eine oder andere Weise hervorgerufene blaue Farbe geht durch zugesetzte Essigsäure in Grün über. Wird Eichengerbsäure mit Essigsäure vermischt, so reagirt sie mit schwefels. Eisenoxyd grün. Wird die Essigsäure mit einer Basis gesättigt, so kommt die blaue Farbe wieder hervor. Hieraus folgt also, dass die schwarze oder grüne Reaction kein unbedingt zuverlässiges Kennzeichen der Art der Gerbsäure ist. Cavallius hebt hervor, dass Basen die Eisenoxyd-Verbindungen schwarz oder blau, und dass Säuren die schwarzen grün machen. (*Jahresber. XXI. p.* 275.)

Analyse eines natürlichen Natrons aus Ungarn, von Cerutti in Kamburg. Die analysirte Salzmasse wittert auf dem Boden des Pfarrhofes zu Kis-Körös continuirlich aus, ist trocken, weissgrau, besteht aus einem Gemenge krystallinischer Salztheile mit erdigen Theilen, schmeckt und reagirt stark alkalisch, braust mit Säuren und giebt im Glühen eine weisse, bröckliche, in W. leichtlösliche Masse. Nach des Verf. Analyse enthält sie 20 p. c. kohlens. Natron, 10 schwefels. Natron, 5 Chlornatrium, 60 Kieselerde, 20 Thonerde, 15 Wasser. (*Originalmittheilung.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

14. Juni 1843. № 27.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Darstellung von Baryum, Strontium u. Calcium, von HARE. — Apparat zur elektrischen Verbrennung von Kohlenstoff-, Phosphor- und Cyanverbindungen im Vacuo oder einer Wasserstoffatmosphäre, v. HARE. — Apparat zum Austrocknen organischer Substanzen, von SOUBEIRAN. — Verbesserung der Waschflasche, von Dr. A. MOBERG in Helsingfors. — Ueber die Farbe des Blutes, von SCHEERER. — Wirkung des Alkohols und Aethers auf den Organismus, von C. G. MITSCHERLICH. — Stärkmehl der *Bryonia*, von RIEGEL. — Pflasterstreichmaschine, von HÉRENT. — DEROSNES Dampfapparat zum Eindicken der Extracte an freier Luft.

KL. MITTH. Verhalten der Molybdänsäure zur Schwefelsäure. — Gediegen Blei. — RIZET's *Unguentum epispasticum*. — Kupfervitriol als Aetzmittel. — Kohlensäurehaltiges Jodwasser von MIALHE.

Ueber die Darstellung von Baryum, Strontium, u. Calcium, von HARE.

Schon vor 12 Jahren hatte der Verf. die Bemerkung gemacht, dass, wenn man den Strom eines Deflagrators von 300 7″ hohen und 3″ breiten Platten mittels eines dicken und eines dünnen Platindrahtes durch Chlorcalciumlösung gehen lässt, in dem Falle, dass der dünne Draht die Cathode bildet, die Erhitzung der Drähte weit stärker ist, als wenn der dünne Draht die Anode ist, ja in ersterem Falle bis zu Schmelzung des Drahtes steigt. Die Anomalie erklärt sich am Ende nur durch Entwicklung von Calcium an der Cathode. Es wurde auch nach der bekannten Methode zu Erzeugung von Amalgamen der Erdmetalle durch einen Strom eines Deflagrators von 150 Plattenpaaren der obigen Grösse aus Chlorcalcium ein Calciumamalgam erhalten, welches aber bei Erhitzung an der Luft so wenig Kalk zurückliess, dass nur etwa 1/5 p. c. Calcium im Quecksilber gewesen sein kann. — DAVY klagte bekanntlich schon über die grossen Schwierigkeiten der Darstellung der Alkalimetalle, und meinte insbesondere, dass es ihm wahrscheinlich nicht gelungen sei, Baryum und Strontium aus den Amalgamen rein und frei von Quecksilber darzustellen, wie schon die leichte Schmelzbarkeit derselben beweise. Auch der Verf. fand es bestätigt, dass man diese Metalle selbst in Naphthadämpfen nicht ohne Zersetzung erhitzen kann.

Dem Verf. ist es gelungen, die Schwierigkeiten der Darstellung

dieser Metalle durch einen Apparat zu überwinden, welcher in Fig. I auf Taf. I im Durchschnitte dargestellt ist. *A* und *B* sind zwei mit Hälsen versehene, umgekehrt im Abstande von $^1/_2''$ in einander gesteckte Glasglocken, deren Zwischenraum mit einer Kältemischung erfüllt ist. In der Glocke *B* steht aufrecht eine dritte *F*, durch deren Hals der lange Hals einer darin befindlichen Flasche *G* hervorragt. Das Gefäss *V* ist mit Eiswasser gefüllt, und nach Oeffnung der Hähne kann man aus demselben durch *H* nach *G* einen Strom solchen Wassers gelangen lassen, dessen Ueberfluss durch *T* abfliesst. Das Quecksilber im Gefässe *D* steht durch die Elektrode *E* mit dem negativen Pole eines Deflagrators in Verbindung, das Schälchen *L* durch *M* in gleicher Weise mit dem positiven. Aus *D* steigt ein Platinstab durch die mittels Pfropfen verschlossenen Hälse der Glocken *A* u. *B* in die Höhe und endigt sich in einer Quecksilberschicht auf dem Boden von *B*, auf welcher der Rand der Glocke *F* aufsitzt, jedoch so, dass durch einen über die untere Oeffnung gesperrten Ueberzug von Drell (*bed-ticking*) die unmittelbare Berührung verhütet wird. Von Platindraht *K*. 14 ist andererseits eine flache Scheibe gewunden, welche den Körper der Flasche *G* trägt, während die Drahtenden aus der Glocke *F* herausgehen und sich in dem Drahte *H* vereinigen, welcher ebenfalls in das Quecksilber der Schale *L* taucht. In die Glocke *F* bringt man nun eine Auflösung von Chlorcalcium und einige Chlorcalciumkrystalle. Wird die Kette geschlossen, so geht der Strom offenbar aus dem Chlorcalcium durch die Zeugwand in das Quecksilber, es gelangen durch die Zwischenwand kleine Portionen von Chlorcalcium in Berührung mit dem Quecksilber, ohne dass jedoch jemals das einerseits entwickelte Chlorgas mit dem andererseits gebildeten Calciumamalgam in Berührung kommen kann.

Als Batterie wendet bekanntlich Hare nur seinen Deflagrator an, und namentlich des Vortheils wegen, der darin liege, dass man bei demselben den Strom nicht durch die Poldrähte, sondern durch Eintauchung der Platten schliesse; er empfiehlt auch, sich lieber mehrer getrennten Batterien, als einer einzigen, zu bedienen, um bei abwechselnder Wirkung derselben sie immer in dem Zustande erhalten zu können, wo die grösste Wirkung Statt findet. Diess ist besonders darum wichtig, weil die Electrolysirung des Chlorcalciums immer schwieriger wird, je mehr das Amalgam Calcium aufnimmt (angeblich, weil dann durch die Positivität des Calciums die negative Wirkung des Stroms aufgehoben werde), so dass es zwar sehr leicht ist, schon mit kleinen Batterien, so viel Calcium ins Quecksilber zu bringen, dass es sich an der Luft mit einer dünnen Kalkhaut überzieht, aber äusserst schwierig, mehr als $^1/_5$ p. c. Calcium im Quecksilber zu vereinigen. — Die neueren constanten Batterien dürften indess, bei den stundenlangen Strömen, auf die es hier ankommt, dem Zwecke mindestens eben so gut entsprechen, als der Deflagrator.

Da die Verwandtschaft zwischen den Erdmetallen und dem Chlor in der Hitze wächst, so wurde versucht, die Zersetzung durch künstliche Kälte in der angegebenen Art zu unterstützen.

Den Gang des Processes beurtheilt man nach der Chlorgasentwicklung in der Glocke *F*. Hört diese auf, so nimmt man das Amalgam heraus, trennt es durch einen Trichter von der Chlorcalciumlösung und unterwirft es unmittelbar der Destillation. Zu diesem Ende bringt man etwa 3000 Gran in einen eisernen Tiegel von der Fig. 2 im Durchschnitte dargestellten Einrichtung. Derselbe wird nämlich erstens mit einem Schälchen, in dem sich etwa ½ Drachme Caoutchin befindet, und dann mit einem Deckel lose bedeckt und darauf mittels eines Drahtes in das eiserne, aus zwei Theilen bestehende und mit einem dreissig Zoll langen und ¼″ weiten eisernen Rohre versehene Destillationsgefäss (in welches etwas Naphtha gegossen wird) eingehangen. In Fig. 3 sieht man, wie dieses Gefäss *A* in den an einem Gestelle verschiebbaren Schuh *B* eingesetzt und mittels Bügel und Schraube befestigt wird. *E* ist das Verbindungsrohr, welches in die gläserne, doppelt tubulirte Vorlage *F* mündet, mit deren anderer Tubulatur ein mit Chlorcalcium und Aetzkalk gefülltes Rohr *G* in Verbindung steht, das seinerseits wieder mit einem Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas verbunden werden kann. Ehe alle Verbindungen geschlossen werden, wird die Luft aus dem ganzen Apparate durch Wasserstoffgas vertrieben, dann aber während der ganzen Destillation der Druck auf das Wasserstoffgas so regulirt, dass die Spannung im Destillationsgefässe etwas grösser ist, wodurch man jedenfalls das Eindringen auch der kleinsten Spur von Sauerstoffgas in den Apparat verhütet. — Man erhitzt nun den Apparat durch Kohlen so, dass die grösste Hitze immer an der Oberfläche der siedenden Quecksilbermasse Statt findet und demnach der Process ganz ruhig Statt findet. Zuerst destillirt das Caoutchin über, dann die Naphtha und zuletzt das Quecksilber; um die letzten Antheile des letztern zu entfernen, muss man bis zu heller Rothglühhitze steigen. Nach Beendigung der Destillation lässt man den Apparat erkalten, öffnet das Destillationsgefäss, nimmt den Tiegel heraus und giesst sogleich auf das am Boden des Tiegels festsitzende Metall etwas Naphtha.

Alle drei Metalle erscheinen als zusammengesinterte Pulver ohne metallisches Aussehen. Nur wenn das Quecksilber nicht ganz entfernt ist, hat die Textur etwas dem Arsenik Aehnliches. Sie sind sämmtlich schwerer als Schwefelsäure, spröde, nicht flüchtig, erst bei guter Rothglühhitze schmelzbar. In W. oder jeder wasserhaltigen Flüssigkeit oxydiren sie sich schnell, etwas langsamer, wenn sie vorher unter Naphtha gelegen haben; offenbar der darauf abgesetzten dünnen Harzschicht wegen, weshalb denn auch die Reaction im wasserhaltigen Aether am heftigsten ist.

Mittels fester, nach Mitchell erhaltener Kohlensäure brachte Hare eine Masse von Calciumamalgam zum Gefrieren und versuchte dann mechanisch durch Leder das Quecksilber vom Calcium zu trennen; es ging aber ein pulvriges Gemenge von Kalk und Quecksilber durch das Leder. — Der Verf. liess auch eine grössere Masse von Ammoniumamalgam gefrieren. Die feste und spröde Masse schwamm auf dem Quecksilber und schmolz allmälig unter Entwicklung der flüch-

tigen Theile. (*Americ. Journ. of Science and Arts. Vol. XL. p.* 293—303.)

Apparat zur elektrischen Verbrennung von Kohlenstoff-, Phosphor- und Cyanverbindungen im Vacuo oder einer Wasserstoffatmosphäre, von HARE.

Der hier zu beschreibende Apparat ist in Fig. 4 auf Taf. I dargestellt. Das feste Gestell trägt zunächst einen messingnen Cylinder *A*, welcher in einem Luftpumpenteller *B* endigt, mit 3 Hähnen *DDD* versehen ist und am Boden eine Stopfbüchse trägt, durch welche ein starker Kupferdraht hindurchgeht, welcher sich durch den Cylinder nach oben fortsetzt und über der Platte *B* in eine kleine Platte *C* endigt. Durch vier Schraubenbolzen und Querstücke kann auf dieser Platte ein Parallelepipedum von Kohle befestigt werden. Auf der Platte *B* steht luftdicht eine Glocke, deren Hals *D* durch eine Caoutchouckapsel und Stopfbüchse dergestalt geschlossen ist, dass auch hier ein Kupferdraht luftdicht von oben in die Glocke gehen kann, an dessen Ende durch eine Art von Zange ein konisches Kohlenstück *E* befestigt ist. Der obere Draht ist umgebogen und endigt in dem Quecksilber der Schale *F*; der untere Draht endigt ebenfalls in dem Quecksilber der Schale *G*, er wird durch den Hebel *H* bewegt und beide Drähte sind offenbar in einer gewissen Ausdehnung einer freien Auf- und Niederbewegung fähig, ohne dadurch ausser Berührung mit dem Quecksilber zu kommen. Beide Quecksilbergefässe stehen mit den Poldrähten eines Deflagrators in Verbindung. Die zu verbrennende Substanz wird auf das Parallelepipedum von Kohle gelegt und dann die Glocke aufgesetzt und mittels der aus der Zeichnung ersichtlichen beiden Stäbe und der darüber gelegten Scheibe befestigt. Durch die Hähne *D* wird die Verbindung mit einer Luftpumpe, einer Barometerprobe und einem sich selbst regulirenden Wasserstoffgasreservoir (oder einem mit irgend einem andern Gase gefüllten Behälter) hergestellt. Wie man hiernach den Apparat luftleer macht oder mit einem beliebigen Gase anfüllt, bedarf keiner Erläuterung. Mit diesem Apparate wurden unter anderen folgende Versuche dargestellt.

Cyancalcium, dadurch bereitet, dass man 1 Aeq. reinen Aetzkalk mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. Quecksilbercyanid mengte und in einem Destillationsapparate, der, bis auf die Anwendung von Naphtha und Caoutchin, dem oben beschriebenen Apparate ganz glich, zur Weissglühhitze erhitzte und den Rückstand in trocknen Gefässen aufbewahrte, wurde auf die Kohle gelegt und der Strom zweier Deflagratoren, jeder zu 100 Paaren von 100 Quadratzoll wirkender Zinkfläche geschlossen, nachdem man die Glocke mit Wasserstoff gefüllt und den mit dem positiven Pole verbundenen Kohlekegel *E* von oben in Contact mit der Substanz gebracht hatte. Das Cyancalcium erwies sich als sehr guter Leiter und verbreitete ein äusserst glänzendes purpurrothes Licht. Als man nach einiger Zeit den Apparat erkalten liess und öffnete, fand man auf der Kohle kleine metallisch-glänzende Massen, welche

bei Befeuchtung einen ähnlichen Geruch entwickelten, wie Silicium-Kalium. Später überzeugte sich der Verf., dass die durch Erhitzung von Kalk mit Quecksilbercyanid erhaltene Verbindung Knallsäure oder einen ähnlichen Körper enthielt, denn ihre essigsaure Lösung gab mit salpetersaurem Quecksilber einen explodirenden N. Indessen zeigte auch eine durch Behandlung von Aetzkalk mit Cyangas in glühenden Porcellanröhren dargestellte Verbindung ebenfalls das obige Verhalten.

Sorgfältig bereitetes Phosphorcalcium (welches nach Thomson aber eine Verbindung von 1 At. phosphorsauren Kalk mit 2 At. Phosphorcalcium ist) ist ein guter Leiter. In dem beschriebenen Apparate der Wirkung des Stroms ausgesetzt, liess es so dichte Phosphordämpfe entweichen, dass die Glocke mit einer dem Phosphoroxyd ähnlichen Schicht sich überzog; es zog sich zusammen und verflüchtigte sich zuletzt z. Th. Auf der Kohle blieb ein leichtes Pulver zurück, welches in W. brauste und auf Porcellan gerieben kleine metallische Splitterchen zeigte, die sich an der Luft schnell oxydirten.

Einigemale wurde bemerkt, dass die Kohle des obern Kegels während des Versuchs zum Theil schmolz und in Kugeln herabtropfte. Diese Kugeln hatten Farbe u. Strich des Graphits, verhielten sich gegen Salzs., Salpetersäure und Königswasser ganz indifferent und waren nicht im geringsten magnetisch. Hier scheint also in der That ein Uebergang der Holzkohle durch Schmelzung in Graphit Statt gefunden zu haben. (*Americ. Journ. of Sc. and Arts. Vol. XL. pag.* 303—308.)

Apparat zum Austrocknen organischer Substanzen, von Soubeiran.

Dieser vom Verf. an der Stelle des Liebig'schen Apparates empfohlene Apparat, Fig. 5 auf Taf. I, besteht aus einem 22 Centim. langen, 12 Centim. breiten und 13 Centim. hohen kupfernen Kästchen, durch dessen ganze Länge 2 Cent. über dem Boden zwei vierseitige Röhren *t t* von 45 Millim. Breite und 17 Millim. Höhe hindurchgehen. Dieselben sind an beiden Enden offen, ragen an der einen Seite 5 Millim. über den Kasten hervor und endigen dort in eine 2 Centim. lange, 15 Millim. weite Tubulatur und am andern Ende *t' t'* bleiben sie in der ganzen Breite offen und ragen dort 16 Millim. über den Kasten hervor. Dieses Ende wird durch einen aufgepassten Deckel oder einen guten Kork verschlossen. An derselben Seite, dicht an der Aussenwand des Kastens mündet in jedes Rohr ein aufsteigendes plattes Rohr *c c* von gleicher Breite wie *t*, aber nur 5 Millim. Tiefe, welches nach oben in eine 2 Centim. lange und 18 Millim. im Lichten weite Tubulatur *i i* endigt. — Der Apparat wird auf einen kleinen Ofen gesetzt, durch *i i* mit den Lufttrocknungs- und Luftreinigungsapparaten verbunden, durch *o o* dagegen mittels gebogener Glasröhren mit den oberen Tubulaturen zweier geräumiger mit Wasser gefüllter Glasflaschen in Verbindung gesetzt, durch deren untere Tu-

bulaturen das Wasser mit einer durch Hähne zu regulirenden Geschwindigkeit ausfliessen kann. Die zu trocknenden Substanzen werden in flachen Blechgefässen durch *t' t'* in die Röhre *t t* eingeschoben. Der Kasten wird mit Wasser, mit Oel u. s. w. gefüllt, je nach der Temperatur, bei welcher man trocknen will. So lange die Luft noch Feuchtigkeit aufnimmt, condensirt sie in den mit *o* verbundenen Glasröhren Wasserdampf, den man durch einige Kohlen verjagt. Sobald durch Begiessung mit Aether in diesen Glasröhren keine Spur von Condensation mehr bewirkt wird, kann man die Substanz als vollkommen trocken ansehen. *(Journ. de Phys. et de Ch. Trois. Sér. I.* 1842. *Juin. p.* 502.)

Verbesserung der Waschflasche, von Dr. A. Moberg in Helsingfors.

Da die Glasröhren an der Waschflasche, durch welche das Wasser ausströmt und Luft dagegen eingelassen wird, nur an der Glasbläserlampe (?) verfertigt werden können, folglich nicht immer zu haben, ziemlich theuer und dazu noch selten mit gehöriger Sorgfalt gemacht sind, so ist dem Verf. eine Construction solcher Röhren, welche von Jedem leicht selbst gemacht werden können und ihrem Zwecke vollkommen entsprechen, nicht ganz werthlos erschienen.

Um diese Vortheile zu erreichen, hat man nur nöthig, statt einer, zwei Röhren, die eine von geringerem Caliber, um Luft in die Flasche einzulassen, die andere zum Ausfliessen des Wassers bestimmt, jede in eine besondere Oeffnung in den Kork einzusetzen. Jene wird aufwärts in Gestalt eines U gebogen, diese aber an dem freien Ende etwas ausgezogen und die Spitze aufwärts gebogen, wie die gewöhnliche Röhre der Waschflasche. Die ganze Einrichtung zeigt Figur 6, in welcher *A* den Kork, *B* die Luftröhre und *C* die Wasserröhre bezeichnet. Jene kann man, wie es die Bequemlichkeit erfordert, wenden, nur muss der äussere Theil derselben ein wenig höher als der innere aufgebogen werden, weil sonst von dem zurückfallenden Wasser bei jeder Luftblase eine Portion herausgeschleudert werden würde *.

Röhren von dieser Construction können immer mit der grössten Leichtigkeit regulirt werden. Die gewöhnlichen Röhren sind, wie gesagt, selten so gemacht, dass das Wasser beim Einsetzen in oder Aufheben aus dem Trichter nicht ausfliesse, was sehr unbequem ist. Wenn aber die Waschflasche mit 2 Röhren versehen ist, braucht man nur

---

* Neu ist diese Einrichtung nicht. Ich habe mich wenigstens — wenn ich nicht irre, nach Angabe des Herrn Dr. O. B. Kuehn — schon vor mehr als zehn Jahren einer im Wesentlichen ganz gleichen selbst gefertigten Vorrichtung zum Auswaschen bedient. W.

die Wasserröhre ein wenig einzuschieben oder auszuziehen, bis man gerade den Punkt erreicht, wo das W. aus der umgekehrten Flasche in freier Luft auszufliessen aufhört.

Diese Einrichtung führt noch andere Vortheile mit sich. Wenn eine mit gewöhnlicher Röhre versehene Waschflasche benutzt wird, kann man den Trichter mit einer Glasscheibe meist sehr unvollkommen und oft gar nicht bedecken, auch muss immer der Trichter unter die Flasche gesetzt werden, wodurch zuweilen etwas vom Träger der Flasche auf das Filter fällt und den Niederschlag verunreinigt. Diesem allen kann hier abgeholfen werden, wenn man die Wasserröhre nicht gerade herabgehen lässt, sondern erst seitwärts und dann schräg herabwärts beugt, so dass sie den Rand des Trichters berührt, wie Figur 7 zeigt. Der Trichter kann dann sehr gut mit einer gewöhnlichen Glasscheibe bedeckt werden. Man kann auch, wenn es Noth thut, zwei oder mehrere so gebogene Röhren in einen Kork einpassen und dadurch aus einer Flasche mehrere Filter auf einmal waschen; doch muss immer Achtung gegeben werden, dass alle diese Röhren sich in einem Niveau endigen, weil sie sonst als Heber wirken. Wenn man mit einer von diesen Röhren nicht wäscht, wird ihr Ende in ein mit Wasser gefülltes Glas eingesetzt.

Schliesslich kann noch bemerkt werden, dass die Luftröhre in der Flasche dem Korke so nahe als möglich endigen muss, weil das Wasser, wenn sie sich weiter als die andere in die Flasche erstreckt, ungehindert ausströmt, sobald die Oberfläche desselben sich unter das Ende der Röhre gesenkt hat. (*Journ. für prakt. Ch. XXVIII. pag.* 169—171.)

Ueber die Farbe des Blutes, von Scheerer.

Bereits bei einer andern Gelegenheit hatte der Verf. schon angedeutet, dass bei der Farbe des Blutes, besonders bei der Verschiedenheit der arteriellen und venösen Farbe, physikalische Verhältnisse eine bei weitem grössere Rolle spielen mögen, als chemische. Diese auch von Henle und Nasse aufgestellte Ansicht wird durch folgende Versuche des Verf. bestätigt:

1) Frisch geschlagenes Ochsenblut von lebhaft rother Farbe, mit seinem gleichen Volumen oder mit 2—3 Vol. destillirtem Wasser gemischt, nimmt augenblicklich im reflectirten Lichte eine dunkelrothe Farbe an. Das Mikroskop zeigt, dass die biconcave Form der Blutscheibchen dabei verschwindet, sie werden sphärisch, die Hülle wird dünner und durchsichtiger, der Farbstoff tritt exosmotisch aus und die Blutscheibchen werden nach und nach so durchsichtig, dass sie dem Auge verschwinden. Diese Erscheinung findet, wenn man das Wasser nach und nach in kleinen Quantitäten zusetzt, so allmälig Statt, dass man es gut beobachten kann. Gleichzeitig mit dieser Formveränderung wird das Blut immer dunkler.

2) Lässt man das destillirte Wasser nicht zu lange auf das Blut einwirken, und bringt man bald eine concentrirte Auflösung eines Neutralsalzes hinzu, so erscheinen die Blutscheibchen wieder unter dem Mikroskope und die Farbe des Blutes wird wieder hellroth, jedoch nie so hellroth, wie zuvor.

3) Lässt man durch das mit 2—3 Volumen destillirten Wassers verdünnte Blut Sauerstoffgas, selbst eine Stunde lang, streichen, so wird es nicht wieder hellroth, sondern bleibt so dunkel, wie zuvor. In solchem Blute bemerkt man unter dem Mikroskope keine Blutscheibchen mehr.

4) Hat das mit Wasser versetzte Blut einige Zeit gestanden und man setzt nun concentrirte Salzlösung zu, so erscheinen weder unter dem Mikroskope Blutkügelchen, noch wird die Farbe desselben dadurch hellroth.

5) Mischt man solches mit Wasser dunkel gewordene und weder durch Salze noch Sauerstoff mehr hellroth werdende Blut mit einer geringen Quantität Milch, und schüttelt beide Flüssigkeiten wohl durch einander, so nimmt die Mischung alsbald wieder eine hellrothe Farbe an.

6) Das Gleiche findet Statt durch Schütteln mit etwas Oel (wodurch sich die Ascherson'schen Kügelchen bilden), so wie auch durch Schütteln mit recht fein pulverisirter Kreide oder mit Gyps, alles Substanzen, welche kleine, das Licht reflectirende Körperchen in die Flüssigkeit bringen. Je mehr derselben hinzugesetzt wird, desto heller roth wird die Flüssigkeit.

7) Zerreibt man ein Stück Blutkuchen mit einer etwas concentrirten Salzlösung, so erhält man eine sehr hellrothe Lösung. Bringt man dieselbe nun in ein Cylinderglas und überlässt sie der Ruhe, so senken sich die Blutscheibchen zu Boden und bilden eine sehr hellrothe Schicht, und die darüberstehende Flüssigkeit, welche Farbstoff, aber keine oder wenige Blutscheibchen enthält, ist sehr dunkelroth gefärbt.

8) Giesst man bei vorstehendem Versuche die obere dunkelrothe Flüssigkeit ab und versetzt den hellrothen Bodensatz der Blutscheibchen mit destillirtem Wasser, so lösen sich dieselben auf und bilden abermals eine tief dunkelrothe Flüssigkeit.

9) Wird das Blut mit einer concentrirten Salzlösung einige Tage in Berührung gelassen, so schwärzt es sich bedeutend, obschon es im Anfange hellroth ist. Es bildet sich in demselben viel kohlensaures Ammoniak, und unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen sich die Blutscheibchen ganz verändert, zackig und zersetzt.

10) Leitet man in frisches hellrothes Blut, in welchem die Blutscheibchen die gewöhnliche biconcave Form haben, Kohlensäure und bringt alsbald von diesem Blute etwas unter das Mikroskop, so bemerkt man die Blutscheibchen deutlich aufgequollen, die biconcave Form geht mehr in die biconvexe über, und das Blut ist, wie bekannt, dunkelroth. Das Serum nimmt dabei einen Gehalt an Farbstoff an, und zeigt sich nach dem Absetzen der Blutscheibchen gefärbt.

Wir ersehen aus den vorstehenden Versuchen, dass die hellere Röthung des Blutes stets abhängig ist von darin suspendirten kleinen Theilchen, welche das Licht zu reflectiren im Stande sind, und dass, sobald dieselben durch Auflösung mit Wasser verschwinden, augenblicklich die dunkle Färbung hervortritt. Es ist nun klar, dass Zusatz von destillirtem Wasser keine Desoxydation des Farbstoffes bedingen kann, so wie umgekehrt in dem nicht verdünnten Blute durch Salze keine Oxydation entstehen kann. Wir sehen ferner aus der Nichtveränderung des mit Wasser verdünnten Blutes beim Durchleiten von Sauerstoff, dass der Farbstoff nicht durch denselben verändert wird. Diese Veränderung müsste aber in dem verdünnten Blute eben so gut erfolgen, als in dem nicht verdünnten Blute, wenn die hellere Röthung des arteriellen Blutes von einer chemischen Veränderung des Farbstoffes abhinge.

Wenn also die Farbenveränderung des nicht verdünnten Blutes, welche dasselbe bekanntlich beim Durchgange durch die Lungen, so wie auch ausserhalb des Organismus, durch Sauerstoffgas erleidet, nicht von einer Veränderung in der Färbung des Hämatin abhängig ist, und wenn diese Veränderung der Farbe durch zwei Mittel, die chemisch gewiss ganz differente Wirkung besitzen, wie Sauerstoff und Salze, auf eine wenigstens sehr ähnliche Weise hervorgebracht wird, so möchte der Schluss nicht ungegründet sein, dass diese beiden Stoffe vielleicht eine und dieselbe physikalische Wirkung auf die Hülle der Blutscheibchen ausüben.

Und wirklich finden wir, dass beide die biconcave Form derselben bewirken, und dass umgekehrt durch Kohlensäure und Verdünnung mit Wasser mehr eine Rundung der Blutscheibchen, eine mehr sphärische oder wenigstens biconvexe Linsenform entsteht. Im erstern Falle muss folglich mehr Licht reflectirt werden, folglich die Flüssigkeit heller roth erscheinen, während im letztern Falle das Licht weniger reflectirt, sondern mehr absorbirt wird, folglich die Flüssigkeit eine dunklere Färbung besitzt.

Man möchte dagegen einwenden, dass man zwischen der Form der Blutscheibchen des arteriellen und venösen Blutes diese Formveränderung nicht bemerke. Allein wenn man berücksichtigt, welche dünne Schichte von Blutflüssigkeit auf den Objectträger aufgetragen wird, und wie hier augenblicklich der Sauerstoff der Luft darauf einzuwirken im Stande ist, so muss natürlich eine solche Veränderung alsbald wieder in die arterielle sich umkehren. Ueberdiess ergaben auch genaue Untersuchungen des mit Kohlensäure behandelten Blutes (Schultz, Circulation pag. 27), die Scherrer mit demselben Resultate auch angestellt hat, allerdings eine solche Veränderung. Das gleiche Resultat erhielt Nasse.

Bei dem Durchgange des Blutes durch die Lungen möchte nun die hellere Röthung des Blutes gleichzeitig durch mehrere Momente zugleich bedingt werden. Erstens durch Abgabe einer grossen Menge Kohlensäure und Wasser, zweitens durch Aufnahme des die biconcave Form bedingenden Sauerstoffs, und drittens durch Aufnahme des milch-

weissen *Chylus* des *Ductus thoracicus*, wodurch, wie im fünften Versuche, dem Blute eine Menge Licht reflectirender Theilchen beigemischt werden.

Noch möchte vielleicht die Hülle der Blutscheibchen auf eine andere Weise wirksam sein, als durch Reflexion des Lichtes; nämlich dadurch, dass der an und für sich dunkle Farbstoff des Blutes gleichsam mit einer weissen Hülle umgeben ist, so dass derselbe, gleich wie eine dunkelrothe Flüssigkeit, in einem Gefässe von Milchglas, also durchscheinender Weisse, mit hellrother Farbe durchschimmert. Es möchte also der Sauerstoff und die Salze durch Verdichtung und Contraction der Hülle, was ja bekanntlich eine physikalische Wirkung der Salze ist, wirken, indem eine dichtere, folglich weissere Hülle den dunkelrothen Farbstoff jedenfalls heller erscheinen lassen wird, und umgekehrt eine dünnere, feinere, ausgedehntere Membran ihn vollkommener durchscheinen lassen wird, wie dieses das Wasser hauptsächlich bewirkt. *(Zeitschr. für rationelle Medicin. Band I. pag. 288—292.)*

Wirkung des Alkohols und Aethers auf den Organismus, von C. G. Mitscherlich.

Als das Hauptresultat fremder und eigner Versuche über die Wirkung von Alkohol und Aether auf den Organismus lässt sich nach dem Verf. Folgendes hinstellen:

Alkohol: Der absolute Alkohol und starke alkoholische Flüssigkeiten bringen in dem Inhalte des Magens eine chemische Veränderung hervor, coaguliren das Albumin, Casein u. s. w. Sie verändern das Epithelium in der Art, dass dessen Zellen zusammenschrumpfen, und wirken vielleicht auch noch chemisch auf die Gefässhaut ein, was jedoch noch nicht hinreichend sicher nachgewiesen ist. Verdünnte alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Wein, bringen diese Erscheinungen nicht hervor; wohl aber hat man sie schon bei den stärksten Sorten des Branntweins, die bis zu 40 p. c. Alkohol und noch etwas darüber enthalten, zu fürchten, wenn dieser in grosser Menge und bei nüchternem Magen getrunken wird. Auf welche Weise der Alkohol auf die Nerven einwirkt und eine Steigerung und Störung der Thätigkeit derselben hervorruft, ist eben so unbekannt, wie bei allen anderen Arzneimitteln.

Der absolute Alkohol und starke alkoholische Flüssigkeiten haben eine Entzündung des Magens zur Folge, wie Brodie und Orfila zuerst nachgewiesen haben. Diese Entzündung hat man auch mehrere Male bei Menschen, die nach dem Genusse starker alkoholischer Getränke in der Trunkenheit oder an deren Folgen gestorben waren, gefunden. Diess giebt auch über die Entstehung von Magenverhärtung, die man bei Säufern zuweilen beobachtet, Aufschluss.

Der absolute Alkohol und starke alkoholische Flüssigkeiten bringen vom Magen aus auf sympathischem Wege die heftigsten Symptome hervor und können wahrscheinlich auf diesem Wege auch den Tod herbeiführen. Die allgemeinen Erscheinungen, die vom Magen auf sympathischem Wege ausgehen, sind um so stärker, je concentrirter die alkoholische Flüssigkeit ist; man findet sie aber auch bei einem schwachen Weine, der fast augenblicklich belebt u. s. w. Der Alkohol geht ins Blut über, wie die Beobachtungen von Magendie u. A. lehren, am sichersten aber von John Percy bewiesen wurde. Diess geschieht aber nicht blos in der Art, dass die Venen diese Flüssigkeit aufnehmen, sondern der Alkohol durchdringt das *Epithelium* u. verbreitet sich in dem Bindegewebe der Gefässhaut, wird hier zum Theil von den Gefässen aufgenommen, z. Th. aber auch zur Muskelhaut u. s. w. geführt, so dass man den Geruch des Alkohols, der durch die Magenhäute hindurchgegangen war, in der Bauchhöhle deutlich erkennen kann. Die Resorption erfolgt rascher bei verdünnten, als bei concentrirten alkoholischen Flüssigkeiten.

Die Erscheinungen, welche in Folge des Uebergangs des Alkohols ins Blut und der directen Einwirkung desselben aufs Herz, Gehirn, Rückenmark u. s. w. entstehen, kann man zur Zeit noch nicht von denen unterscheiden, die auf sympathischem Wege vom Magen aus erfolgen. Bei verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten sind die ersteren gewiss vorherrschend, da die allgemeinen Wirkungen grösstentheils erst entstehen, wenn der Zeit nach die Resorption erfolgt sein kann; bei starkem Alkohol dagegen die letzteren, wie aus dem angeführten Versuche mit absolutem Alkohol hervorgeht.

Von dem Alkohol, der ins Blut gelangt, wird ein Theil, wie Tiedemann nachgewiesen hat, aus den Lungen wieder verflüchtigt, ein anderer nach Percy's Untersuchungen mit dem Urin ausgeschieden, der grösste Theil aber wahrscheinlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, was jedoch noch zu beweisen ist.

Aether. Der Aether nimmt nach der Menge Flüssigkeit, die im Magen vorhanden ist, einen gasförmigen Zustand an, oder löst sich in derselben auf. Wenn Gasarten vorhanden sind, verdampft er darin und dehnt diese nach der Tension seiner Dämpfe stark aus. Daher Meteorismus.

Der Aether durchdringt die Häute des Magens und Darms und ist durch den Geruch sehr deutlich in der Bauchhöhle zu erkennen. Hieraus folgt, dass der Aether das *Epithelium* durchdringt, zur Gefässhaut gelangt und daselbst von den Gefässen aufgenommen wird, zu gleicher Zeit aber auch in gerader Linie durch die Muskelhaut und den Peritonäalüberzug des Darmkanals in die Bauchhöhle dringt, wie diess oben beim Alkohol und früher schon beim Ammoniak nachgewiesen wurde.

Der Aether bewirkt keine wahrnehmbare chemische Zersetzung der Gewebe. Weder der Mageninhalt, noch die Schleimschicht des *Epitheliums* und die Gefässhaut zeigten irgend eine Veränderung, die durch das chemische Verhalten des Aethers erklärt werden kann.

Der Aether ruft eine lebhafte Entzündung des Magens u. Darms hervor. Von dieser Entzündung und von dem damit verbundenen Säfteandrange hängt die starke Abstossung des *Epitheliums* und das Aufquellen der Zellen desselben ab. Die im Darmkanale vorgefundene Structurveränderung ist daher nicht die Folge einer chemischen Einwirkung des Aethers, sondern durch die Thätigkeit des Organismus, durch die Gegenwirkung, hervorgerufen. Die Einwirkung des Aethers bleibt mithin zur Zeit noch unbekannt und kann daher auch ferner noch eine dynamische genannt werden.

Der Aether, wenn er in grossen Dosen angewendet wird, ruft fast augenblicklich die heftigsten allgemeinen Erscheinungen hervor, welche in so kurzer Zeit nur auf sympathischem Wege vom Darmkanale aus entstehen können. Es folgt daraus, dass die allgemeinen Wirkungen des Aethers theils vom Magen und Darme aus in der eben genannten Weise, theils durch den Uebergang ins Blut, der oben nachgewiesen ist, erzeugt werden. (*Medic. Zeitg.* 1843 *No.* 20 *u.* 21.)

Stärkmehl der *Bryonia*, von Riegel.

Die von Buechner einmal ausgesprochene Ansicht, dass das Stärkmehl der Bryonia vielleicht das Arrow-Root zu ersetzen im Stande sei, veranlasste den Verf. zu folgenden Versuchen:

Die Gichtrüben-Stärkmehlkörner, gleich den Arrow-Rootkörnern nach Form und Volumen veränderlich, erscheinen unter dem Mikroskope durchsichtig und kleiner, als jene der Kartoffelstärke. Das Bryonia-Stärkmehl lässt sich ziemlich leicht mit Wasser anrühren und erhält sich lange darin suspendirt; mit kaltem Wasser bildet es eine milchige Flüssigkeit, während kochendes Wasser es zu einer schleimigen, einem Arrow-Root Decocte ähnlichen Flüssigkeit auflöst. Fünf Grane davon geben mit 1 Unze kochenden Wassers eine beim Erkalten schleimige, kleisterartige Lösung, die kein zusammenhängendes Ganze bildet. Alkohol, Aether, ätherische und fette Oele zeigen sich, auch in der Wärme, indifferent gegen das Satzmehl; aus der wässrigen Lösung, so wie aus jener in Säuren, wird es vom Alkohol gefällt. Eine zweitheilige Scheidung durch absoluten Alkohol, die das Arrow-Root nach Brandt charakterisiren soll, konnte R. weder bei der wässrigen Lösung des Bryonia-Stärkmehls, noch bei jener des Bermuda- und Jamaica-Arrow-Roots, der Kartoffel- und Weizenstärke, beobachten.

Die wässrige Auflösung des Stärkmehls wird von Chlorgas und Chlorwasser wenig verändert; wird im trocknen, gepulverten Zustande Chlorgas hineingeleitet, so findet Absorption Statt, und das Pulver wird unter schwacher Kohlensäure-Entwicklung und brauner Färbung flüssig; die Masse enthält Chlorwasserstoffsäure. Die mittels Zusatzes von etwas Chlorwasserstoffsäure erhaltene wässrige Auflösung, mit einer concentrirten Auflösung von Brom versetzt, liess nach einiger

Zeit einen geringen gelben Niederschlag fallen, der beim Trocknen durch Verdunsten des Broms sich zersetzte.

Wird ein Gemisch von dem Stärkmehl und Wasser, oder eine durch Kochen erhaltene wässrige Auflösung, mit gepulvertem Jod oder mit Jodtinctur vermischt, so erhält man die charakteristische, je nach der Menge des Stärkmehls röthliche, violette, blaue oder blauschwarze Verbindung. Dieselbe besitzt die bekannten Eigenschaften der Jodstärke.

Die ätzenden Alkalien lösen das Stärkmehl zu einer durchsichtigen, gallertartigen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung auf; das Bryonia-Stärkmehl, Arrow-Root und die Kartoffelstärke sind darin löslicher als Weizenstärke; Säuren fällen sie aus dieser Auflösung.

Verdünnte Säuren lösen es zu einer klaren und dünnfliessenden Flüssigkeit auf; durch längeres Kochen werden Gummi und Zucker gebildet. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bryonia-Stärkmehl langsam zu einer zuerst purpurnen, dann steifen schwarzen Masse; es entwickelt sich dabei schwefligsaures Gas, und Wasser scheidet aus dieser Masse eine kohlige Substanz ab. Die Darstellung der krystallinischen schwefelsauren Stärke gelang nicht, weder mit diesem, noch mit Arrow-Root, Kartoffel- und Weizenstärke. Salpetersäure (concentrirte, wie verdünnte) löst das Bryonia-Stärkmehl leicht u. vollständig auf, eben so Arrow-Root, selbstbereitete Kartoffel- u. Weizenstärke. Wachsabscheidung (nach Liebig) wurde nie beobachtet.

Wird das Bryonia-Stärkmehl mit Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, so entsteht ein Kleister oder vielmehr ein durchsichtiger Schleim. Eine wässrige (durch Kochen erhaltene) Auflösung wird von Kalk- und Barytwasser gefällt; der weisse, flockige Niederschlag ist in Säuren auflöslich.

Eine kochendheisse Auflösung des Stärkmehls giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen, käseartigen, schweren Niederschlag. Diesen Niederschlag erhält man am besten, wenn man eine kochendheisse Auflösung des Stärkmehls mit einem Ueberschusse von basisch essigsaurem oder basisch salpetersaurem Bleioxyd versetzt. Derselbe besteht im Mittel von 3 Versuchen aus 27,2 Th. Bleioxyds und 72,8 Theilen Stärkmehls, was 1 At. Bleioxyds auf 2 At. Stärkmehls entspricht.

Borax coagulirt die Auflösung des Stärkmehls. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt darin nach einiger Zeit einen grünlich-weissen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schmutzig-weissen Niederschlag, kohlensaures Kali wenige Flocken nach einigen Stunden; Goldchlorid wird schön gelb davon gefärbt. Gallusinfusion erzeugt mit der wässrigen Auflösung einen hellgelben, in kochendheissem Wasser auflöslichen Niederschlag; man erhält denselben am besten, wenn man das Stärkmehl durch Kochen in Galläpfelinfusion auflöst, und kochendheiss filtrirt, worauf die Verbindung beim Erkalten sich ausscheidet. Im getrockneten Zustande ist sie durchscheinend, braungelb, spröde, von zusammenziehendem Geschmacke; Alkohol damit digerirt, färbt sich braun. Eine ähnliche, mehr dunkle Verbindung, erhält man durch

Kochen des Stärkmehls mit einem klar filtrirten Chinadecocte. Andere Reagentien geben mit der Stärkmehlauflösung keine merkliche Veränderung.

Die Auflösungen von Arrow-Root, Weizen- u. Kartoffelstärke verhielten sich eben so gegen genannte Reagentien, nur war bei den beiden letzteren die Reaction mit Gallusinfusion stärker. *(Jahrb. für prakt. Pharm. VI. p. 35—38.)*

Pflasterstreichmaschine, von Hérent.

Die Einrichtung dieses Apparates, von welchem Fig. 10 eine, trotz der durch das Original verschuldeten Undeutlichkeit mancher Einzelheiten, doch wegen der Klarheit des Zweckes aller Theile wohl genügende Vorstellung giebt, ist folgende: Auf einem als Unterlage dienenden Brette *MNOP* sind an einem Ende zwei Träger *QQ'* angebracht, deren Einschnitte der Zapfen einer Walze *K* als Lager dienen; am andern Ende befindet sich der von vier Säulen getragene Rahmen von *YGV*. An der innern Fläche der Seitentheile dieses Rahmens befinden sich Nuthen, in denen mittels geeigneter Leisten ein Schlitten *abc* verschiebbar ist, dessen Seitentheile sich zu Wangen für die Zapfenlager einer zweiten Walze *L* (deren einer Zapfen die Kurbel *J* trägt) ausdehnen. Vor diesem Schlitten, der an der Leiste *T*, wie an einem Handgriffe erfasst werden kann, befinden sich auf und an dem Rahmen feststehend noch folgende Theile: erstens zwei Träger *HH'*, welche ein das Zeug in die Höhe spannendes Querholz tragen; zweitens der durch einen besondern Ansatz *F* unterstützte Untersatz *E* mit einem Ausgusse *S* zu Aufnahme der überflüssigen Pflastermasse. Die vordern Säulen des Rahmens verlängern sich nach oben in gabelförmige Halter *ZZ* in deren Einschnitten *U* zwei Klingen *X* und *X'*, deren obere mit einem nach vorn etwas umgebogenen unteren Rande versehen ist, durch Druckschrauben in beliebiger Entfernung festgestellt werden können. Am hintern Ende des Schlittens wird ein Sperrhaken oder eine ähnliche Vorrichtung angebracht sein müssen, um den Schlitten mittels der am Rahmen angebrachten Zähne 1234 fixiren zu können. (Besser wäre es wohl, eine Zahnstange in der Mittellinie des Rahmens unter dem Schlitten hinlaufen zu lassen, und am Schlitten ebenfalls in der Mitte des hintern Querstücks einen federnden Zahn anzubringen — oder auch die Vorrichtung an beiden Seiten zu wiederholen, sonst muss die Spannung ungleich werden und Falten sind nicht zu vermeiden. D. Red.). Die Breite der Walzen *K* und *L* zwischen den Lagern muss natürlich der grössten vorkommenden Zeugbreite für Pflaster und die Länge des ganzen Apparates der Hälfte der grössten auf einmal zu bearbeitenden Zeuglänge entsprechen. Man näht das zu streichende Zeugstück *ABCD* nach Art eines endlosen Tuches zusammen, nimmt die Walzen *K* und *L* aus ihren Lagern, steckt sie durch und legt sie, nachdem man vorher ebenfalls die Klingen *XX'*, das Spannholz und den Untersatz *E* entfernt, auch

dem Schlitten annährend eine der Zeuglänge entsprechende Stellung gegeben hat, in ihre Lagen ein, worauf man, nachdem das Spannholz unter das obere Blatt, der Untersatz *E* dicht über das untere Blatt an ihren Ort gebracht, auch die Klingen *XX'* dergestalt eingesetzt und festgestellt sind, wie es die bezweckte Dicke der Pflasterschicht erfordert, den Schlitten bis zu Erreichung der gehörigen Spannung verschiebt und mittels des Sperrapparates feststellt. Während nun ein Arbeiter die Kurbel *J* dreht, so dass das Zeug von *K* nach *L* hin zwischen *X* und *X'* durch und über das Spannholz weg sich bewegt, giesst ein anderer, welcher an dem Untersatze dem Ausgusse *S* gegenüber steht, die Pflastermasse von oben mit der erforderlichen Geschwindigkeit auf; der Durchgang durch die Klingen *X* und *X'* verhütet nicht allein vollkommen alle Faltenbildung, sondern der untere Rand der obern Klinge nimmt auch allen Ueberfluss von Pflastermasse weg und lässt ihn zu beiden Seiten nach *E* ablaufen, von wo das Uebermaass wieder durch *S* in untergesetzte Gefässe abfliessen kann. Hierdurch wird allerdings eine grosse Verminderung des Materialverlustes herbeigeführt. — Ohne weitere Abänderung ist der Apparat nur für alle Arten kalt zu streichender, also dem englischen Pflaster ähnlicher, Pflaster passend, und hat dabei allerdings den Vortheil, sich allen möglichen Dimensionen und Materialien anpassen zu lassen. Mit geringen Veränderungen wird man ihn übrigens auch für die Anwendung auf warm zu streichende Pflaster geschickt machen können. (*J. de Pharm. et de Chim. Trois. Sér. T. II.* 1842. *Nov. pag.* 403—404.)

Derosnes Dampfapparat zum Eindicken der Extracte an freier Luft.

Von diesem Apparate giebt Fig. 8 eine Seitenansicht, Fig. 9 einen Grundriss. *a* ist der Dampfkessel mit seiner Feuerung, *t* das Dampfrohr mit dem Regulirungshahne *b*. *e e* sind geneigte, mit doppelten Böden *d d* versehene, innen durch Scheidewände in viele, immer nur an einer Stelle untereinander communicirende Abtheilungen getheilte, äussen mit Holz verkleidete vierseitige und plattbodige Pfannen von Kupferblech; die letzte Pfanne *f* ist weniger geneigt u. ohne Abtheilungen. Durch die Röhre *i i* gelangt der Dampf aus einem Doppelboden in den andern, aus dem letzten fliesst das condensirte Wasser ab. Die abzudampfende Flüssigkeit fliesst aus dem Hahne des Reservoirs *g* in die erste Abtheilung der ersten Pfanne, allmälig durch alle Abtheilungen derselben, durch das Rohr *h* in die zweite Pfanne u. s. f. Das Uebrige versteht sich von selbst, so wie, dass dergleichen Apparate natürlich ihre grossen praktischen Vortheile nur bei fast fabrikmässiger Darstellung der Extracte im Grossen völlig geltend machen können. — Derosne's Apparat zu Abdampfung der Extracte im Vacuo konnten wir aus Mangel an Platz nicht auf diese

Tafel bringen, werden ihn aber bei nächster Gelegenheit mittheilen. Beide Apparate werden von der Maschinenbauanstalt von Charles Derosne und Cail in Chaillot gebaut. (*J. de Pharm. et de Ch. Trois. Sér. T. III.* 1843. *Janv. p.* 46.)

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten der Molybdänsäure zur Schwefelsäure. Anderson hat gefunden, dass sich Molybdänsäure in Schwefels. auflöst, aber die Verbindung kann nicht zur Krystallisation gebracht werden. Zersetzt man aber molybdäns. Baryt durch Schwefels. im Ueberschusse und verdunstet das Filtrat, so erhält man eine kryst. Verbindung aus 57,3 Schwefels., 32,8 Molybdäns. und 9,9 Wasser = MoO_3, 3 SO_3 + 2aq. Diess deutet auf zwei isomerische Modificationen der Molybdänsäure. (*Jahresber. XXII. p.* 161.)

Gediegen Blei, dessen Vorkommen bisher nur zweifelhaft in den Laven Madeiras und in einigen Bleiglanzen von Alston in Cumberland bekannt war, ist von Austin bei Kenmare in der Grafschaft Kerry in Irland selten im Kohlenkalkstein und später in grösserer Menge in derselben Formation in der Gegend von Bristol entdeckt worden. (*Chem. Gaz.* 1843. *No.* 12).

Rizet's *Unguentum epispasticum* zu schmerzloser Unterhaltung einer guten Eiterung nach Anwendung von Vesicatorien und Aetzmitteln oder Cauterien wird folgendermaassen bereitet: Man lässt 30 Gran gröblich zerstossene Seidelbastrinde und 2 Gr. Pfeffer 5—6 Stunden lang in 60 Gr. zerlassenem Schweinefett im Wasserbade digeriren, seiht dann durch ein Tuch, presst stark aus und filtrirt aus. Darauf lässt man in dem Fette 4 Gr. weisses Wachs zergehen, rührt wohl um, setzt nach ziemlichem Erkalten 15 Tropfen *Laudanum* zu und rührt bis zu vollständiger Erkaltung. (*Gaz. des hop. T. V. No.* 56).

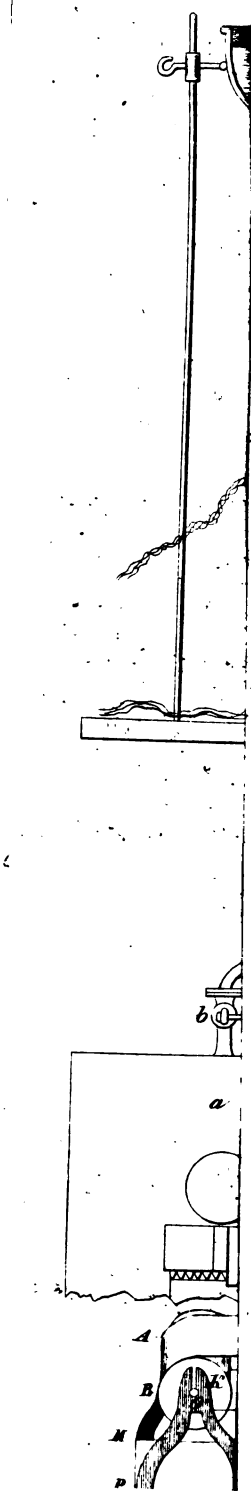
Kupfervitriol als Aetzmittel. Wenn man nach Payen fein pulverisirten Kupfervitriol mit Eigelb zu einem weichen Brei anmacht und davon auf Charpie oder Leinwand eine dünne Schicht auf die Haut bringt, so stellt sich bald ein ziemlich lebhafter Schmerz ein, welcher nach 3—4 Stunden aufhört. Entfernt man dann die Paste, so findet man das bedeckte Hautstück in einen graulichen Schorf verwandelt, welcher aber weniger tief geht, als der durch andere Aetzmittel verursachte, daher denn auch nur eine unbedeutende, nach einiger Zeit ganz verschwindende Narbe entsteht. In vielen Fällen, wo eben nur eine sehr oberflächliche Wirkung des Aetzmittels erfordert wird, scheint hiernach der Kupfervitriol vorzüglich empfohlen werden zu müssen. (*Gaz. des hop. T. V. No.* 56.)

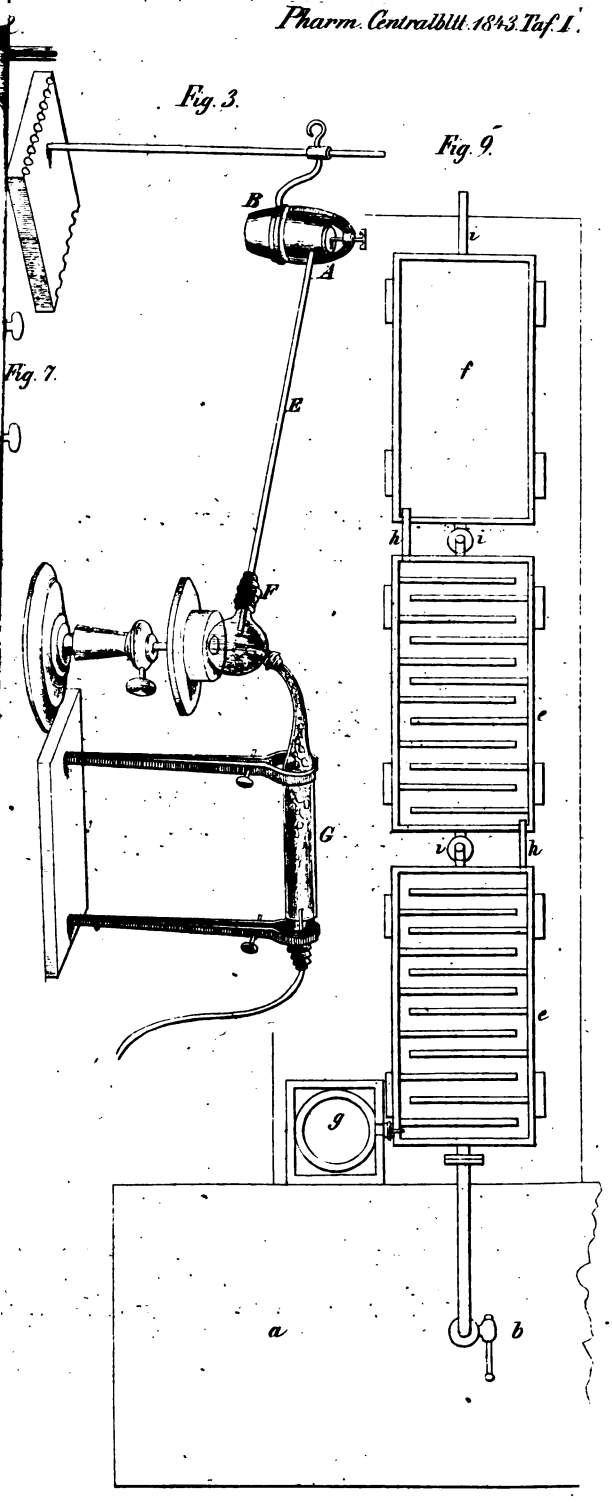
Kohlensäurehaltiges Jodwasser, von Mialhe: Man soll 0,5 Gr. Jodkalium u. 2,5 Gr. doppeltkohlens. Natron in 320 Gr. dest. W. auflösen, filtriren, das Filtrat in einer Flasche mit 2,5 Gr. verd. Schwefels. versetzen, sogleich zupfropfen und verbinden. (*l'Expérience de* 1843.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

(*Hierzu eine Steindrucktafel № I.*)

Fig. 3.





Pharmaceutisches Central Blatt.

21. Juni 1843. № 28.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Reinigung des Schwefelsäurehydrats, die Entwicklung reinen Wasserstoffgases und das Atomgewicht des Zinks, von JACQUELAIN. — Fortgesetzte Untersuchungen über Düngerarten, von BOUSSINGAULT u. PAYEN. — Methode zu Unterscheidung des Arsenikwasserstoffs vom Antimonwasserstoff, von Dr. MEISSNER. — Euphorbiasäure, von RIEGEL. — Ueber Darstellung der Jodsäure, von HERBERGER. — Ueber Berlinerblaubildung, von JACQUEMYNS.

KL. MITTH. Leberthranseife, nach DESCHAMPS. — Die Mineralquellen von Zaizon in Siebenbürgen. — Alkaloidgehalt des *Extr. Chinae frigide paratum.* — Eisenjodür. — Chlorophyll narkotischer Pflanzen.

Ueber die Reinigung des Schwefelsäurehydrats, die Entwicklung reinen Wasserstoffgases und das Atomgewicht des Zinks, von JACQUELAIN.

Bei der Darstellung des Schwefelsäurehydrats nach englischer Methode ist die Bildung und demzufolge also auch die Gegenwart von Säuren des Stickstoffs in der Schwefelsäure nicht zu vermeiden. Destillirt man die Säure zu Beseitigung dieser Beimengung über Schwefel, so kann abermals ein Ueberschuss von Schwefel, und demzufolge eine Verunreinigung mit schwefliger S. nicht wohl umgangen werden. Es ist nun aber fast unmöglich, durch blosse Destillationen die Schwefelsäure von jeder Spur einer Stickstoffsäure oder von schwefliger S. zu befreien. Für Entfernung der Salpeters. hat bekanntlich PELOUZE mit Erfolg das schwefels. Ammoniak in Vorschlag gebracht. Der Verf. fand jedoch, dass es unmöglich ist, durch Kochen alles zugesetzte schwefelsaure Ammoniak völlig zu zersetzen und es bleibt nach dieser Methode stets Ammoniak in der Säure zurück. Der Verfasser bestrebte sich nun, da es einmal unmöglich ist, die Schwefels. von vorn herein rein zu gewinnen, eine für die Entwicklung reinen Wasserstoffgases u. alle gerichtlich-medicinischen Anwendungen der Schwefelsäure vollkommen genügende Reinigungsmethode aufzufinden. Er fand, dass man die schon über Schwefel rectificirte Schwefelsäure nur mit etwas Chlorwasser zu versetzen und dann einige Minuten lang zu

kochen braucht, um sie von Stickstoffsäuren, schwefliger Säure und Salzsäure vollkommen rein zu gewinnen. Wenigstens wird die fünffach verdünnte Säure durch salpeters. Silber gar nicht getrübt; das aus solcher Säure und reinem destill. Zink (dessen salpeters. Lösung von Chlorbaryum nicht getrübt wurde) entwickelte Wasserstoffgas, durch Kugeln mit Goldsolution geleitet, giebt nicht eine Spur reducirten oder gefällten Goldes (während bei Anwendung von blos durch Schwefel gereinigter Säure reichlich Schwefelgold gefällt wird, welches sich in Berührung mit dem überschüssigen Goldchlorid bald zu metallischem Golde reducirt, worauf die Goldlösung unzweifelhaft Schwefelsäure enthält). Als man solche gereinigte Säure an Kalk band, und dann mit Kupferdrehspänen erhitzte, entwickelte sich keine Spur von Stickstoffgas.

Man muss sich nach dem Bisherigen also nicht wundern, wenn sich bei Behandlung von Zink (welches selbst selten ganz schwefelfrei ist) mit gewöhnlicher rectificirter Schwefelsäure ein schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt; und man braucht keine Reduction der verdünnten Schwefelsäure durch Wasserstoffgas anzunehmen. — Uebrigens wird sich, selbst bei Anwendung reiner Schwefelsäure und reinen Zinks stets schweflige Säure und in Folge derselben Schwefelwasserstoff bilden, wenn man die Schwefelsäure gleich in solcher Quantität auf das Zink giebt, dass eine Erhitzung Statt findet; es wirkt dann die heisse concentrirte Schwefelsäure noch ehe sie sich durch das Wasser verdünnen kann, auf das metallische Zink dergestalt ein, dass sich letzteres z. Th. auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt. Diese Erscheinung wird namentlich dann eintreten, wenn die untere Oeffnung der Röhre, durch welche man die Schwefelsäure in den Entwicklungsapparat giesst, sich sehr nahe bei dem Zink befindet und man kann sie ganz vermeiden, wenn man diese Oeffnung entweder wenigstens 10 Centim. vom Zink entfernt, oder das untere Ende der Röhre wieder nach oben krümmt, damit der Säurestrahl nicht unmittelbar auf das Zink treffen kann.

Dumas hat allerdings beobachtet, dass trocknes Wasserstoffgas, wenn es durch Röhren streicht, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthalten, die Schwefelsäure reducirt, sobald man die Röhren nicht kalt hält. Diese Beobachtung kann jedoch hier nicht in Frage kommen, da man bekanntlich unverdünnte Schwefelsäure gar nicht zur Wasserstoffentwicklung brauchen kann, reines Wasserstoffgas aber eine reine verdünnte Schwefelsäure auch in der Wärme durchaus nicht reducirt.

Will man also ein ganz von Schwefelwasserstoff freies Wasserstoffgas haben, so muss man sich nicht allein einer ganz reinen Säure und eines ganz reinen Zinks bedienen, sondern auch den Apparat zur Entwicklung selbst und die Leitung des Processes den obigen Angaben gemäss einrichten.

Unter den Prüfungsmitteln der Schwefelsäuren auf Stickstoffsäure haben sich das von Couerbe empfohlene Narkotin und der von Dubasbassains empfohlene Eisenvitriol den meisten Ruf erworben. Diess ver-

anlasste den Verf. zu einer Prüfung der Empfindlichkeit dieser Mittel. Er fand, dass der Eisenvitriol allerdings weit empfindlicher ist, als das Narkotin. Die durch letzteres erzeugten Färbungen werden zwar beim Stehen dunkler, während die Färbungen durch Eisenvitriol allmälig verschwinden, aber ihre Intensität erlaubt gar keinen Schluss auf die Quantität der Verunreinigung und, was das Schlimmste ist, Narkotin reagirt auch auf reine Schwefelsäure; wenn man durch Chlor gereinigte concentrirte Schwefelsäure mit einigen Tropfen Wasser bedeckt, Narkotinpulver darauf bringt und die Mischung langsam bewirkt, so erhält man ebenfalls eine gelbe, nach einer Stunde etwa orangeroth werdende Färbung. Das Narkotin ist also als Reagens in diesem Falle zu verwerfen. Aber wenn auch Eisenvitriol noch ein Gemenge von 1 Th. salpetriger Säure (Untersalpetersäure oder eine äquiv. Menge eines salpetersauren Salzes) mit 500,000 Th. Schwefelsäurehydrat schwach rosenroth färbt — bei $^1/_{5000}$ ist die Färbung intensiv weinroth, — so hat doch Desbassains den Werth dieses Mittels in sofern überschätzt, als er es auch zu bestimmter Erkennung der Natur der Stickstoffsäure und selbst zu quantitativer Bestimmung geeignet hielt. Der Eisenvitriol hat auf salpetrige Säure, Untersalpetersäure und salpeters. Salze ganz dieselbe Wirkung. Die Verbindung von Stickstoffoxyd mit Eisenvitriol giebt beim Uebergiessen mit reiner Schwefelsäure dieselben Farbenerscheinungen. Grössere Verunreinigungen mit Stickstoffsäuren werden besser durch Kochen mit Salzsäure und Goldblättchen oder durch Erhitzung mit Kupferspänen nachgewiesen. Wenn Desbassains auch vom Kupfervitriol eine Reaction bemerkt hat, so kann sein Kupfervitriol nicht frei von Eisen gewesen sein, da reiner Kupfervitriol auf keine Stickstoffverbindung reagirt. — Die beste Weise, Desbassains' Methode auszuführen, ist übrigens die, dass man wenigstens 50 Gr. von der zu prüfenden Schwefelsäure nimmt, 0,35 Gr. dest. W. darauf giesst, die Wärmeentwicklung vorüberlässt, dann 10 Tropfen einer concentrirten Eisenvitriollösung zusetzt und langsam mischt, um jede Wärmeentwicklung zu verhüten, wodurch die färbende Verbindung zerstört werden könnte.

Das Zink kann nach seiner Darstellungsweise und der Beschaffenheit der Erze Schwefel und Arsenik, Eisen, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn und in Folge einer gegenseitigen Einwirkung der Holzkohle, des Metalls und der Gangart wohl auch Spuren von Kalium und Natrium, und etwas Kohle enthalten. In seinen Analysen fand der Verf. von den Alkalimetallen keine Spur. Wir übergehen die vom Verf. zur Nachweisung der verschiedenen Metalle gewählten Methoden, da sie nichts wesentlich Neues darbieten. Zuweilen kommt das Zink käuflich sehr rein vor; so fand der Verf. z. B. in einer Probe nur 0,003 p. c. Kohle, 0,142 Eisen, 0,685 Blei, weder Schwefel, noch Arsenik, Zinn oder Kupfer. Das beste Mittel, sich chemisch reines Zink darzustellen, bleibt immer die Destillation des Metalls in einem Wasserstoffstrome; dabei bleiben Eisen und Kohle sicher zurück, Blei ist etwas flüchtig in dem Gasstrome, doch schaden sehr kleine Bleimengen für die Anwendung nichts. Die Destillation geschieht am besten in fol-

gendem Apparate: Eine doppelt tubulirte Woulf'sche Flasche wird mittels einer geraden Röhre durch die eine Tubulatur mit chemisch reiner Schwefelsäure versehen, sie enthält schwefelfreies Zink u. Wasser in dem Verhältnisse zur Wasserstoffentwicklung, aus dem andern Tubulus geht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre hervor, deren horizontaler Arm mit 2 Kugeln versehen und durch Caoutchoucverbindungen erst mit einer von Kalilauge erfüllten Röhre und dann mit zwei ziemlich grossen U förmigen und mit frisch geglühtem Chlorcalcium gefüllten Röhren verbunden ist; aus diesen gelangt das völlig trockne und reine Wasserstoffgas in eine Porcellanröhre; in derselben befinden sich vier Schiffchen, von denen die beiden vorderen mit geschmolzenem Zink gefüllt, die hinteren beiden leer sind. An das andere Ende des Porcellanrohrs ist wieder ein Trocknungsapparat angefügt und die letzte Röhre taucht bis auf die zu Bestimmung des Gasdrucks nöthige Tiefe in Schwefelsäure ein. Der vordere Theil des Porcellanrohrs wird nun während der Gasentwicklung so weit erhitzt, dass das Zink im Schmelzen bleibt; die Zinkdämpfe gehen mit dem Wasserstoffgase fort und setzen sich im kältern Theile der Röhre an den Wänden und in den leeren Schiffchen wieder ab. — Man kann nach dieser Weise auch Antimon und Cadmium reinigen; dabei muss bei den flüchtigeren Metallen, z. B. bei Cadmium der innere Gasdruck grösser sein, während bei Antimon z. B. der innere Druck nicht grösser sein darf, als der äussere. In jedem Falle wird die Wasserstoffgasentwicklung bis zu vollständiger Erkaltung der Röhre fortgesetzt. Zink und Cadmium erhält man so in facettirten krystallinischen Sphäroiden. Antimon und Blei lassen sich auf diese Weise auch von Schwefel und Arsenik befreien.

Der Verf. beobachtete nun, dass ihm 100 Gr. des oben analysirten käuflichen Zinks durch Oxydation mit Salpeters. 124,08 Oxyd lieferten; 100 Gr. des in Wasserstoffgas destillirten chemisch reinen Zinks gaben 124,16 Oxyd. Behufs der Oxydation wurde das Metall in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung im Platintiegel abgedampft, und endlich in einem gut bedeckten Tiegel calcinirt, bis drei Wägungen übereinstimmten. Das erhaltene Zinkoxyd war frei von Stickstoffverbindungen. Beide erwähnte Versuche gaben das Atomgewicht 413,7 für Zink. — Man löste Zink in Schwefelsäure auf und zersetzte das schwefels. Zinkoxyd durch Calcination — wobei es in der That ein ganz reines Zinkoxyd zurücklässt. In zwei Versuchen gab 2,398 Zink, 2,978 Oxyd und 3,197 Zink 3,968 Oxyd; diess giebt für das Atomgewicht des Zinks 413,5 und 414,6. — Das Atomgewicht des Zinks scheint also zu 414 angenommen werden zu müssen. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VII.* 1843. *Févr. p.* 189—207.)

Fortgesetzte Untersuchungen über Düngerarten, von Boussingault und Payen.

Folgende Tabelle enthält die Fortsetzung der im vorigen Jahrgange S. 663 ff. mitgetheilten Versuche und ist ganz nach den dort angegebenen Grundsätzen zu beurtheilen.

Name der Substanz.	Wassergehalt.	Stickstoffgehalt.		Relativer Werth.	
		trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
	p. c.	p. c.	p. c.		
1. Gewöhnl. Stallmist.	79,3	1,95	0,4	100	100
2. Herbstl. Blätter von Eiche.	24,99	1,565	1,175	80	293
3. — — „ Buche	39,3	1,906	1,177	77,7	294
4. — — „ Pappel	51,1	1,166	0,538	66	134
5. — — „ Acacie	53,6	1,557	0,721	79,8	180
6. — — „ Birnbaum	14,5	1,53	1,36	81,5	340
7. Grüne Düngung von *Madia*.	70,55	1,534	0,45	78,6	112,5
8. Buchsbaumblätter u. Zweige.	59,26	2,89	1,17	147	292,5
9. Ausgepresste Aepfel (Rückstände der Ciderbereitung), getrocknet.	6,4	0,63	0,59	32,3	147
10. Hopfenrückstände (vom Bierbrauen) von deutschem Hopfen erster Qualität.	73,05	2,228	0,60	114	150
11. Schaum von der Läuterung des Rübensaftes n. Dombasle.	67,0	1,579	0,535	80,9	134
12. Erschöpfte Runkelrübenschnitte.	94,50	1,758	0,009	90,1	2,2
13. Oelkuchen von Baumwollsamen.	11,02	4,524	4,02	232	1000
14. Oelkuchen von Leindotter.	6,5	5,93	5,515	304	1378
15. „ „ Hanf.	5,0	4,78	4,21	245	1052
16. „ „ Mohn.	6,0	5,70	5,36	292	1340
17. „ „ Bucheckern.	6,2	3,53	3,31	181	828
18. „ „ Nüssen.	6,0	5,59	5,24	286,6	1310
19. Wirthshausmist von Pferden u. Maulthieren, mit Strohstreu, nach einmonatlichem Lagern.	60,58	2,083	0,79	107	197
20. Guano, über England bezogen.	19,56	6,201	4,988	323	1247
21. Derselbe, nach abgesiebten Thonconcrementen.	23,40	7,047	5,398	361	1349

Name der Substanz.	Wassergehalt.	Stickstoffgehalt.		Relativer Werth.	
		trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
	p. c.	p. c.	p. c.		
22. Guano, direct nach Frankreich gekommen.	11,28	15,732	13,950	806,7	3487
23. Seidenraupenexcremente, 5tes Alter.	14,29	3,483	3,285	178,7	827
24. Seidenraupenexcremente, 6tes Alter.	11,39	3,709	3,290	190	822
25. Seidenraupenlarven.	78,50	8,987	1,942	461	485
26. Urin aus den öffentlichen Pissoirs, abgedampft.	9,57	17,556	16,853	900,2	4213
27. Desgleichen, flüssig.	96,89	23,108	0,715	1133,0	179
28. Kohle der Raffinerien.	27,65	1,901	1,375	97,4	343,7
29. Holländischer Dünger (*noir animalisé de Lyon*).	44,12	2,478	1,36	127	340
30. Englisches Schwarz (Blut, Kalk und Steinkohlenruss).	13,45	8,022	6,952	411,4	1738
31. Rückstände von Berlinerblau + Blut.	53,40	2,803	1,306	143,7	326
32. Animalisirte Seepflanzen, getrocknet.	12,54	2,756	2,408	141	602
33. Desgleichen.	11,72	2,714	2,395	139	598
34. Getrockneter und gesiebter Pferdemist (*terreau*).	—	1,03	—	52,8	—
35. Getrocknete Seeconchylien.	—	0,052	0,052	2,67	13

(Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. T. VI. 1842. Dec. pag. 449—464.)

Methode zu Unterscheidung des Arsenikwasserstoffs vom Antimonwasserstoff, von Dr. Meissner.

Diese Methode beruht auf der Eigenschaft der in Alkohol aufgelösten Aetzalkalien, das Antimonwasserstoffgas zu zersetzen und das Metall in Form braunschwarzer Flocken auszuscheiden, während das Arsenwasserstoffgas keine bemerkliche Veränderung erleidet. Zur zweckmässigen Ausführung der Versuche bediente sich M. einer Woulf'schen Flasche mit zwei Tubulis, in welcher mit Zink, arseniger Säure und Brechweinstein durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure die Gase

entwickelt wurden. Durch den einen Tubulus ging ein langer bis auf den Boden reichender Trichter zum Einfüllen der Säure, durch den andern eine einschenkelige Röhre, in welcher sich zur Entfernung der mit fortgerissenen Wasser- und Säuretheilchen eine Schicht Baumwolle befand, die mit den Liebig'schen Kugeln verbunden war. Letztere wurden nun nach einander mit alkoholischer Aetzkali-, Aetznatron-, Aetzlithion- und Aetzammoniak-Auflösung angefüllt, und erst beide Gase einzeln für sich, dann vereinigt hindurchgeleitet. Das reine Arsenwasserstoffgas brachte, abgerechnet einige weisse Flocken, welche sich am Ende der Operation zeigten, keine bemerkbare Veränderung der Flüssigkeiten hervor. Das reine Antimonwasserstoffgas wurde dagegen sogleich zersetzt und das Metall in Form braunschwarzer Flokken ausgeschieden. Dieselbe Erscheinung zeigt sich nun auch, wenn ein Gemisch beider Gase durch die geistigen alkalischen Auflösungen geleitet wird. Um den Grad der Empfindlichkeit des Verfahrens kennen zu lernen, wurden Gemenge von arseniger Säure mit 1,00—0,100 —0,010 und 0,001 Procent Brechweinstein in die Entbindungsflasche gebracht, und das mittels Zinks und Schwefelsäure entwickelte Gas durch die Liebig'schen Kugeln geleitet, in welchen sich *Liq. Ammon. caust. spirit.* befand. Ueberall fand sehr schnell eine Zersetzung des Antimonwasserstoffgases Statt, und es wurde selbst die letzte sehr geringe Beimengung von 0,001 Brechweinstein sogleich an der gelben Färbung der Aetzammoniakflüssigkeit und den nach einiger Zeit sich ausscheidenden schwarzbraunen Flocken erkannt, welche sich bei weiterer Behandlung als Antimon zu erkennen gaben. Zur Entscheidung der Frage, ob das Antimonwasserstoffgas hierbei völlig zersetzt werde, verband M. die Liebig'schen Kugeln mit einer Glasröhre, durch welche das aus der Ammoniakflüssigkeit tretende Gas streichen musste, und bildete mittels einer Alkoholflamme in ihr die bekannten Metallringe. Als diese, nach Bischoff's Angabe, mit Chlornatronflüssigkeit behandelt wurden, lösten sie sich sehr leicht bis auf einige kaum bemerkbare schwarze Flocken darin auf. Man kann also wohl mit Gewissheit annehmen, dass bei hinreichend vorgeschlagener Ammoniakflüssigkeit und vorsichtig geleiteter Gasentwickelung das Antimonwasserstoffgas völlig zersetzt und von dem Arsenwasserstoffgase getrennt werde.

Um die Einwirkung anderer geistiger Flüssigkeiten auf die genannten Gase kennen zu lernen, liess M. dieselben durch Holzgeist und Aldehyd streichen. Der Holzgeist wirkte weder für sich, noch mit Aetzkali und Aetzammoniak verbunden, bemerklich zersetzend auf das Arsenwasserstoffgas ein; dagegen veränderte sich bei längerem Durchstreichen von Antimonwasserstoffgas die Farbe der alkalischen Auflösungen, und es schied sich nach einiger Zeit das Metall in Form schwarzer Flocken aus. Ein Gemisch beider Gase reagirte auf Holzgeist-Aetzammoniak nicht bemerklich, in Holzgeist-Aetzkalilösung entstand eine graue Trübung und ein gleichgefärbter Niederschlag.

Wurde Aldehyd mit Aetzkali geschüttelt und durch die klare Flüssigkeit Arsenwasserstoffgas geleitet, so zeigte sich keine Verän-

derung; mit Antimonwasserstoffgas gab sie aber eine braunschwarze Trübung und einen gleichen Niederschlag. Aldehyd-Aetzammoniakflüssigkeit zeigte auf Arsenwasserstoffgas keine bemerkliche Einwirkung, dagegen wurde sie beim Durchstreichen des Antimonwasserstoffgases sehr bald gelblich, dann braun gefärbt und liess braunschwarze Flocken fallen.

Man sieht also, dass auch alkalische Holzgeist- und Aldehydlösungen die Eigenschaft besitzen, das Antimonwasserstoffgas zu zersetzen und das Metall auszuscheiden. Doch möchten die zuerst erwähnten weingeistigen alkalischen Auflösungen sowohl in Hinsicht ihrer leichteren Beschaffung, als ihrer grösseren Empfindlichkeit in der Praxis vorzuziehen sein. *(Arch. der Ph. XXXIV. p. 19—22.)*

Euphorbiasäure, von Riegel.

Bei einer Untersuchung der *Euphorbia Cyparissias* hat der Verf. darin eine neue Säure entdeckt, die er Euphorbiasäure nennt. Zu Darstellung derselben ward die, von der Wurzel und den festen Stengeltheilen befreite, blühende Pflanze mit etwas verdünnter Essigsäure zerstossen, der Saft ausgepresst, zur Ausscheidung des Chlorophylls erwärmt, und dieses durch Filtriren entfernt; die klar filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und die klare Flüssigkeit durch Verdampfen eingeengt, mit Salpetersäure angesäuert und warm mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt. Nach dem Erkalten findet man eine ziemliche Menge euphorbiasauren Bleioxyds in undeutlichen Krystallen abgeschieden, die Behufs der Isolirung der Säure mit etwas kaltem reinem Wasser abgespült, dann in kochendem aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden; das entstandene Schwefelblei wird mit der Flüssigkeit erhitzt und mit kochendem Wasser erschöpft. Die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Behandlung mit thierischer Kohle gereinigt, und die Säure durch langsames Verdunsten in ziemlich weissen, nadelförmigen Krystallen oder warzigen Gruppen erhalten. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt sauer, ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Mit Kali giebt sie ein in weissen tafelförmigen Krystallen anschiessendes Salz von etwas salzigem, mildem Geschmacke, das etwas zerfliesslich und somit leicht löslich in Wasser ist. Mit Natron und Ammoniak liefert die Euphorbiasäure ebenfalls leicht lösliche, krystallinische Verbindungen. Die verdünnte Auflösung der Säure giebt mit basischem u. neutralem Bleiacetate weisse Niederschläge, mit Barytwasser einen weissen, in Salpetersäure löslichen, mit Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag; Quecksilberoxydul und -Oxydsalze werden weiss, Kupfervitriol grünlichweiss gefällt. Die Auflösung des Kalisalzes fällt Zinnchlorür weiss, eben so Kalkwasser, Kalksalze und Brechweinsteinlösung, die Auflösung von Eisenoxydulsulphat grünlichweiss und Eisenchlorid isabellgelb.

Aus der durch Bleisalz von Euphorbiasäure und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Flüssigkeit erhielt R. durch Fällen mit Quercusdecoct einen Niederschlag, der feucht mit Kalkhydrat und Alkohol bei ganz gelinder Wärme behandelt wurde; durch den alkoholischen Auszug ward zur Entfernung des Kalks Kohlensäure geleitet, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, das eine sehr geringe Menge einer weissen Substanz (Alkaloid) zurücklässt. (*Jahrb. für prakt. Pharm. VI. p.* 165—166.)

Ueber Darstellung der Jodsäure, von Herberger.

Da die Jodsäure neuerdings auch medicinisch verwendet zu werden anfängt, schien dem Verf. eine Revision der verschiedenen Darstellungsmethoden in rein praktischer Beziehung nicht überflüssig. Es ergab sich, dass, wie schon Duflos fand, unter allen existirenden Methoden die Liebig'sche auch praktisch die vortheilhafteste sei. Folgendes sind die wesentlichen Resultate, zu denen H. in Bezug auf die einzelnen Methoden gelangte.

a) Methode des Entdeckers, H. Davy. Zerriebenes Jod wird in eine Flasche mit völlig trocknem sogenanntem Chloroxydgas (Davy) gebracht. (Auf 4 Th. Jods, das aus 10 Th. chlorsauren Kalis mit 40 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,105 spec. Gew. entbundene Gas-Quantum.) Die Einwirkung beginnt ziemlich rasch, schleppt sich aber langsam fort, und es entsteht, unter Erwärmen, eine schwerflüssige, oder halbstarre, gelbe, aus Chlorjod u. Jodsäure gemischte Masse, aus welcher durch Verdampfen bei gelinder Wärme ersteres verflüchtigt werden kann, während letztere als weissliche (durch Umkrystallisiren (s. u.) weiss und tafelförmig herstellbare) Masse im Rückstande verbleibt. Product aus 3 Unzen Jod: 1 Unze 2 Gran reiner Jodsäure; doch lässt sich das entbundene (unreine) Chlorjod, gesammelt, noch auf Jodsäure benutzen. Die Anwendung auf nassem Wege präcipitirten und behutsam getrockneten Jods erleichtert die Wechselwirkung.

b) Als man Joddampf und s. g. Chloroxydgas, beide trokken, von entgegengesetzten Seiten her in einen Glasballon treten liess, trat eine Gegenwirkung unter lebhafter Wärmeentbindung ein, gleichwohl entging ein namhafter Theil des Jods der Oxydation und der Bindung überhaupt. Es ist nämlich schwer, eine solche Temperatur herzustellen, dass nicht ein Antheil des Jods sich krystallinisch ablagert.

Was diesen beiden Verfahrungsarten noch zur Last gelegt werden kann, ist der Umstand, dass man von den gemischten Dämpfen des s. g. Chloroxyds und des Chlorjods beträchtlich zu leiden hat, und der Gefahr von Explosionen ausgesetzt ist. —

c) A. Connell gab 1830 an, das Jod mittels höchst concentrirter Salpetersäure in Jodsäure überzuführen. Duflos

(Centralbl. 1831. S. 619; vergl. auch 1833. S. 128) fand, dass die Salpetersäure höchst concentrirt und frei von salpetriger Säure sein müsse, weil diese auf Jodsäure reducirend einwirke.

Duflos erhielt mehr Jodsäure, als die Rechnung voraussetzen lässt, wenn das Product wasserfreie Jodsäure ist. Sie enthält jedoch, in dieser Weise dargestellt, Wasser. Der Wassergehalt der krystallisirten Säure ist noch unermittelt. Es entgeht aber bei dieser Bereitungsmethode eine namhafte Quantität von Jod, durchschnittlich $^1/_5$ bis $^1/_4$ der angewandten Jodmenge. Diesem Jodverluste kann man, nach Connell's späterer Angabe, dadurch vorbeugen, dass man zur Bereitung der Jodsäure ein Gefäss anwendet, welches die 40 bis 50 fache Capacität von der angewandten Salpetersäure hat, so dass sich das verflüchtigte Jod an der grossen Wandfläche condensiren und wieder in die Säure zurückwaschen lässt; auch empfiehlt er, das Kochen durch die kleine Flamme einer Spirituslampe zu unterhalten, so dass die Gefässwände möglichst wenig erhitzt werden. Poulenc (*J. de Ph. et de Ch.* 1842. *p.* 508) hat in neuester Zeit dieses Verfahren wieder aufgegriffen, und theilt darüber im Wesentlichen Folgendes mit. Er bereitet sich durch Destillation von geschmolzenem Salpeter und mehrere Stunden hindurch, Behufs thunlichster Entwässerung, gekochten Schwefelsäurehydrats — zu gleichen Theilen — möglichst concentrirte Salpetersäure mit der Vorsicht, die Vorlage stets abgekühlt zu erhalten, um die neben der ausgeschiedenen Salpetersäure erzeugten Dämpfe von salpetriger Säure, so viel als möglich, zu fixiren. Aus 3500 Grm. Salpeters und eben so viel Schwefelsäurehydrats erhielt er 2000 Grm. heftig rauchender, concentrirtester, salpetrigsäurereicher Salpetersäure, womit er 250 Grm. Jods binnen einigen Stunden in 375 Grm. Jodsäure überführen konnte. Um diese zu gewinnen, brachte er in einen langhalsigen Kolben 25 Grm. Jods und 80 Grm. der erwähnten Salpetersäure, erhitzte mit wenigen glühenden Kohlen, oder noch besser im Wasserbade, goss, nachdem die rasch eintretende Reaction vorüber war, die wirkungslos gewordene, über dem unangegriffenen Theile des Jods befindliche, zu wasserhaltige Salpetersäure ab, und füllte ein dem zuvor angewandten gleiches Quantum concentrirter Salpetersäure nach. Der, nach zur Genüge wiederholter derartiger Operation gebliebene Rückstand (Jodsäure) ward in einer Porcellanschale durch Erwärmen von überschüssigem Jod befreit, und, in destillirtem Wasser gelöst, unter Zufügung einer kleinen Quantität einer etwas schwächern Salpetersäure (nach Boutin), oder, indem man die syrupdicke Lösung an der Luft verdunsten liess (Sérullas), zum Krystallisiren gebracht. Ersteres führt schneller zum Ziele, auf letzterem Wege erhält man schönere Krystalle. Zieht man vor, die mit etwas Salpetersäure versetzte rohe Jodsäure unter Umrühren bei gelinder Wärme auszutrocknen, so erhält man ein sandig-krystallinisches, schön weisses Product.

Die s. g. rohe Jodsäure hat gewöhnlich, wegen interponirter Jodtheilchen, ein röthliches Ansehen: das zuletzt erfolgende Anrühren mit Salpetersäure bezweckt die endliche Oxydation, — das Aussetzen der

wässerigen Jodsäurelösung an die Luft aber die Verflüchtigung dieser Jodpartikelchen; auch gelingt es nie, durch beschleunigtes Abdampfen die Jodsäure in deutlichen Krystallen zu erhalten.

In der Voraussetzung, dass die krystallisirte Jodsäure 1 Atom Wasser enthalte, mussten 250 Grm. Jods 345 Grm. kryst. Jodsäure liefern. Poulenc giebt an, 375 Grm. erhalten zu haben. Herberger hat bei exakter Wiederholung seiner Vorschrift, aus 3 Unz. reinen Jods 3 Unzen 372 Gr. ganz weisser, schön kryst. Jodsäure erhalten, — die Berechnung ergab, unter der obigen Voraussetzung, bezüglich des Wassergehalts, 4 Unzen 69 Gr. — Die successive Behandlung des Jods mit Salpetersäure beschränkt sonach einigermaassen den bei diesem Verfahren unvermeidlichen Jodverlust. Zu den Nachtheilen dieses Verfahrens ist noch der Umstand zu zählen, dass alle durch Oxydation von Jod mittels Salpetersäure erhaltene Jodsäure von jener hartnäckig etwas zurückhält. — Die erwähnte Methode ist ferner kostspielig, weil verhältnissmässig viel reine, concentrirteste, — ziemlich theure — Salpetersäure angewendet werden muss, und stets ein namhafter Ausfall an Jod Statt findet. — Die unter stetem Umrühren ohne spätern Salpetersäurezusatz getrocknete, hierauf wieder in Wasser gelöste und umkrystallisirte Säure hat sich als die reinere erwiesen. —

d) Eine von Sérullas (Centralbl. 1831. S. 19) vorgeschlagene Bereitung gründet sich auf die Zersetzung des Jodchlorids durch Wasser in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure, welcher Process einfach durch Schütteln des mit Chlor möglichst gesättigten Jodchlorids unter einer kleinen Menge Wassers oder besser einer Lösung von Jodchlorid mit Glasstücken erfolgt. Damit bezweckt man die Pulverisirung des Jodchlorids, seine Umsetzung in Jodsäure und seine Trennung von beifindlichem Jodchlorür. Sofort wird das Pulver von der Flüssigkeit möglichst befreit, und in einer Schale mit kleinen Antheilen Alkohols oder Aethers successiv versetzt. Der feste Theil wird in kürzester Zeit weiss, die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Man setzt die Operation fort, bis der Alkohol oder Aether sich nicht mehr färbt. Die Jodsäure bleibt jetzt weiss als Bodensatz zurück, und fühlt sich sandig-krystallinisch an. Die Darstellung des erforderlichen Jodchlorids, das man überdiess stets nur mit vielem Jodchlorür gemischt erhält, und dessen Gewinnung mannichfache Unannehmlichkeiten darbietet, die durch den Aufwand an Alkohol oder Aether vermehrten Kosten, und die höchst geringe Ausbeute (H. erhielt in zwei Versuchen nur $^1/_7$ und $^1/_6$ Jodsäure im Verhältnisse zur angewandten Jodmenge) haben diesem Verfahren mit Recht den Stab gebrochen.

e) Jodsaures Natron (das man durch Zersetzung von Chlorjod oder besser von einer durch Behandlung von Jod mit Wasser und Chlorgas nach Liebig (Centralbl. 1831. S. 542) dargestellten wässrigen Mischung aus Chlorwasserstoffsäure, Jodsäure und Jod, mit (kohlensaurem) Natron erhält), wird in Wasser gelöst, und in der Hitze durch überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt.

Das Kochen wird bis zum Verschwinden alles Geruchs nach letzterer Säure fortgesetzt. Die zuletzt erhaltene syrupdicke, wegen Rückhalts an etwas Kieselfluornatrium schwer filtrirbare Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme abgedampft, und der Rückstand durch Umkrystallisiren gereinigt (Sérullas, Centralbl. 1830 S. 200). Dieses Verfahren ist ziemlich lucrativ, aber nach Liebig's und Duflos', so wie Herberger's Erfahrungen, sehr umständlich und zeitraubend; auch gelang es nicht, allen Rückhalt an Kieselfluornatrium zu entfernen.

f) Jodsaures Natron wird, in Wasser gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit wenigstens dem Doppelten der Menge, welche zur Sättigung des Natrons erforderlich ist, 12 bis 15 Minuten lang gekocht; die hierauf hinlänglich concentrirte Flüssigkeit wird filtrirt und in einem Trockenofen bei + 20° bis 25° C. der Krystallisation überlassen, welche sehr bald erfolgt. Die erhaltene Krystallmasse wird mit wenig Wasser abgewaschen, getrocknet und gepresst, wo sie sich in kleine glänzende Krystalle zertheilt. In der Mutterlauge bleiben die Schwefelsäure, das schwefelsaure Natron und ein wenig Jodsäure, deren Abscheidung nicht vollständig sein kann. (Sérullas a. a. O.). Nach Sérullas erhält man auf diese Weise die Jodsäure unmittelbar völlig rein. Um sie, oder das nach *e*) erhaltene Product, in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, versetzt man die wässerige Lösung mit etwas Fluorwasserstoffsäure, oder, in etwas verdünnterem Zustande, mit Schwefel-, besser mit etwas Salpetersäure, und überlässt das Ganze der freiwilligen Verdampfung, im Falle man nicht vorzieht, die zur Syrupsdicke eingedampfte wässerige Lösung der Jodsäure an einem trocknen Orte der Ruhe zu überlassen, wobei dann die Jodsäure allmälig in Form hexagonaler Platten sich ausscheidet. Liebig überzeugte sich, dass die Anwendung der Schwefelsäure einen bedeutenden Jodverlust nach sich zieht. Als er 1 Th. jodsauren Natrons in 1 Th. Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt war, in der Hitze auflöste und die Auflösung auf einem Sandbade verdunsten liess, erhielt er Krystalle, die, in einer Porcellanschale an die Luft gestellt, nach einiger Zeit wieder zu einer weissen, nicht krystallinischen Masse gerannen. Er ist darnach geneigt, anzunehmen, dass ihm das fragliche Verfahren Krystalle von wasserfreier Jodsäure geliefert habe, die an der Luft eine hinlängliche Menge Krystallwassers angezogen haben und dann aufs Neue fest geworden seien. — Diese Erscheinung hat H. nicht beobachtet, wenn er die Jodsäurelösung, in Syrupsdicke, spontan verdunsten liess. Es gelang H. nicht, die Jodsäure gänzlich frei von allem Rückhalte an fremdartiger Säure (Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. f.) zu erhalten, wenn er die Reinigung durch blosses, wiederholtes Umkrystallisiren erzielen wollte. 3 Unzen Jod gaben nach *e*) 3 Unzen 75 Gran wasserhaltiger, weisser Jodsäure; nach *f*) nur 2 Unzen 64 Gran bis 2 Unzen 102 Gran.

g) Die nach allen bisherigen Erfahrungen lucrativste und relativ billigste Darstellungsmethode ist die Liebig'sche (Centralbl. 1831. S. 542), wornach die Jodsäure aus jodsaurem Baryt durch Schwe-

felsäure ausgeschieden wird. Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man die Lösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium, die so lange neuerdings mit Chlor behandelt worden sein muss, als noch Jod bei Zusatz von kohlensaurem Natron sich ausscheidet, mit Chlorbaryum bis zu aufhörendem Niederschlage, wäscht den gebildeten weissen Niederschlag auf einem Filter wohl mit Wasser aus, und trocknet ihn. 9 Th. trocknen jodsauren Baryts werden nun mit 2 Th., zuvor mit dem 10 bis 12fachen Gewichte Wassers verdünnter, Schwefelsäure ½ Stunde lang gekocht; der gebildete schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt, die in der Lösung befindliche freie Jodsäure aber bis zur schwachen Syrupsconsistenz abgedampft, und in diesem Zustande an der Luft mehre Tage stehen gelassen, wo sich dann bald ganz durchsichtige, regelmässige, an Grösse beständig zunehmende Krystalle von wasserhaltiger Jodsäure bilden*. Die abgegossene Lauge liefert, bei gleicher Behandlung, bis auf die letzte Quantität schöne Krystalle. Ward jedoch die Jodsäurelösung ursprünglich zu stark concentrirt, ehe man sie der freiwilligen Verdunstung überliess, so pflegt sie zu einer weissen Masse zu gerinnen, die neuerdings in Wasser gelöst, und dem Erfordernisse gemäss zur Krystallform übergeführt werden muss. Drei Unzen Jod lieferten, bei genauer Einhaltung dieses, in seiner Ausführung nicht belästigenden Verfahrens 4 Unzen 19 Gr. krystallisirter Jodsäure.

b) Bohlig (Centralbl. 1834. S. 365) empfiehlt, in erwärmte Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gew. Jod bis zu geringem Ueberschusse einzutragen, die jodkaliumhaltige (besonders gesammelte und benutzte) Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden, schwerer löslichen, jodsauren Kali zu trennen, letzteres auf dem Filter mit wässerigem Weingeiste auszuwaschen, zu trocknen, in kochendem Wasser zu lösen, mit Chlorbaryum bis zu aufhörendem Niederschlage zu zersetzen, und den also gewonnenen jodsauren Baryt durch Schwefelsäure Behufs der Ausscheidung der, sofort durch Krystallisation etc. zu reinigenden Jodsäure zu zerlegen.

Die Löslichkeit des jodsauren Kalis in Wasser, so wie in einer Jodkaliumlösung ist nicht so gering, und darnach vermindert sich schon die Ausbeute an jodsaurem Kali, während bekanntlich die Reindarstellung des Jodkaliums auf diesem Wege, um der unvollständigen Zersetzbarkeit des jodsauren Kalis in der Glühhitze willen, Schwierigkeiten unterworfen ist. Die Trennung des jodsauren Kalis vom Jodkalium kann nur durch starken Weingeist, von dem eine ziemliche Quantität erforderlich ist, genau bewerkstelligt werden, ausserdem

---

* Nach Davy's Ansicht könnte durch Zersetzung eines jodsauren Salzes mittels Schwefelsäure etc. kein von schwefelsaurer Jodsäure (Doppelsäure) freies Educt erzielt werden. Herberger hat, bei genauer Befolgung obiger Vorschrift, nicht beobachtet, dass die ausgeschiedene Säure andere, als die der reinsten Jodsäure zukommende Eigenschaften dargeboten hätte. Auch Ueberjodsäure bildet sich dabei nicht.

geht auch an Jodkalium verloren, wenn das jodsaure Kali nicht scharf davon abgeschieden wird. Die Methode liefert unstreitig ganz reine Jodsäure, aber sie steht, — das jodsaure Kali bilde nun im gegebenen Falle das Haupt- oder blos das Nebenproduct, — aus den entwickelten Gründen hinter dem Liebig'schen Verfahren zurück.

i) Versuche unter Anwendung chlorigsaurer Alkalien, dann Oxydationsversuche mittels Chromsäure u. a. haben wohl die Erzeugbarkeit von Jodsäure auf solchen Wegen, nicht aber die praktische Anwendbarkeit dieser Verfahrungsweisen dargethan. *(Jahrb. für prakt. Pharm. VI. S. 96—107.)*

Ueber Berlinerblaubildung, von Jacquemyns.

Der Verf. wurde von Rose bei seiner Anwesenheit in Gent auf den Cyangehalt der bei Erzeugung des Leuchtgases entstehenden Nebenproducte aufmerksam gemacht. In der Kalkmilch des Reinigungsapparates fand sich kein Cyan. Wohl aber gaben die ammoniakalischen Wässer, mit Schwefelsäure etwas übersättigt, durch Eisenoxydsalze einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau, nämlich 2 Litres der Flüssigkeit lieferten 1,5 Grm., so dass eine Anstalt von 8—9000 Flammen wohl täglich 2,7 Kil. Berlinerblau liefern könnte. Indessen ist das erhaltene Product nicht schön und die Mutterlaugen können nur durch kostspielige Verdampfung auf schwefels. Ammoniak benutzt werden, während man, ohne Darstellung von Berlinerblau, die ammoniakalischen Wässer nur geradezu mit Kalk destillirt und das Ammoniakgas in verd. Schwefelsäure auffängt. — Jedenfalls ist das Cyan der Gasanstalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohle entstanden; eine Bildungsweise, auf die sich offenbar auch die gewöhnliche Darstellungsweise des Blutlaugensalzes u. s. w. zurückführen lässt. Lässt man Ammoniakgas über ein rothglühendes Gemenge von Kohle, Eisen und Kali streichen, so entsteht allemal Cyaneisenkalium, welches, mit Wasser ausgezogen, filtrirt, durch Schwefels. angesäuert, und mit schwefels. Eisenoxyd versetzt, ein sehr schönes Berlinerblau liefert. Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise entweicht offenbar eine grosse Menge Ammoniak ganz unzersetzt. Diess brachte den Verf. auf die Idee, die Darstellung von Berlinerblau mit der Knochenverkohlung zu verbinden. Er erhitzte 1 Kil. lufttrockne Knochen in einer eisernen Retorte und leitete die flüchtigen Producte durch eine rothglühende eiserne Röhre, welche ein mit concentrirter Kalilauge befeuchtetes Gemenge von Kohle und Eisenfeile enthielt; mit dem Ende des Rohrs stand erst ein Kühlapparat für Condensation des Theers in Verbindung, von da gingen die Gase in verdünnte Schwefelsäure über, um das noch unzersetzte Ammoniak zurückzuhalten, ferner in eine Röhre mit Kali zu Absorption der Kohlensäure, und endlich wurde der nicht absorbirte Gasrest in einem Gasometer gesammelt. Die Producte des Versuchs waren folgende: In der Retorte fanden sich

640 Gr. Knochenkohle. Das Gemenge im Eisenrohre wurde mit Wasser ausgezogen u. s. w. und gab 1,86 Gr. schönes Berlinerblau; im Gasometer hatten sich 126 Litres eines ganz ammoniakfreien, geruchlosen, ohne Geruch und mit sehr schwachem Lichte verbrennenden Gases gesammelt. In einem andern Versuche, wo die Retorte und Röhre stärker und kürzere Zeit erhitzt worden waren, brannte jedoch das Gas sehr hell. — Da man auf diese Art offenbar nicht weniger Thierkohle erhält, als früher, so ist das Berlinerblau ein reines Nebenproduct, welches sehr wenig kosten wird, wenn man durch das eiserne Rohr nur so lange Gas leitet, dass alles Kali wirklich benutzt wird. Das schwefelsaure Ammoniak in der Vorlage ist sehr wenig gefärbt und hinreichend frei von Theer, um sogleich als Dünger benutzt werden zu können. Bei Ausführung der Methode im Grossen würde ohne Schwierigkeit der Cylinder mit dem Gemenge von Kohle, Eisen und Kali in demselben Ofen, wie die Verkohlungsretorten angebracht werden können, wobei man die Retorten nun auf ähnliche Art mit einer gemeinschaftlichen Vorlage zu versehen hätte, wie diess bei der Leuchtgasfabrikation geschieht. Aus dieser Vorlage würden die Gase durch den Cylinder und von da der Reihe nach in den Theercondensator, in die Säure zu Absorption des Ammoniaks, in den Kalkreinigungsapparat und zuletzt in den Gasometer gehen. Durch Anwendung dieser Methode würde bei gehöriger Dichtigkeit der Apparate auch aller üble Geruch der Knochenverkohlungsanstalten wegfallen und ammoniakalische Düngesalze zu wohlfeilen Preisen erzeugt werden. *(Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. VII. 1843. Mars. p. 295—298.)*

Kleinere Mittheilungen.

Leberthranseife, nach Deschamps. Als eine sehr wirksame und in weit angenehmerer Weise als das Oel selbst zu administrirende Form des Leberthrans empfiehlt Deschamps eine aus 600 Gr. Leberthran, 60 Gr. Aetznatron und 20 Gr. Wasser gebildete nicht alkalische Seife. Dieselbe kann unmittelbar zum Verbinden gebraucht werden. Man kann sie mit Spiritus von 90° zu gleichen Theilen zu einem opodeldocartigen Balsam verarbeiten. Ferner wird ein Gemenge von 30 Gr. dieser Seife mit 4 Gr. Wasser und 4 Gr. Jodkalium empfohlen, endlich für den innern Gebrauch vorzüglich Pillen. Die Pillen werden mit etwas Traganth geformt, darauf in dicken Honig getaucht, und in Traganthpulver gewälzt. Sie sind dann ganz geruchlos. (*Gaz. des hopit. T. V. No.* 49.)

Die Mineralquellen von Zaizon in Siebenbürgen, welche sich durch ihren bedeutenden Jodgehalt auszeichnen, enthalten nach Miller und Schnell in 1 Civilpfund:

	Ferdinandsbrunnen.	Franzensbrunnen.
Chlornatrium	4,698 Gran	0,614 Gran
Jodnatrium	1,914 „	0,062 „

	Ferdinandsbrunnen.	Franzensbrunnen.
Kohlens. Natron	10,110 Gran	3,172 Gran.
„ Kalk	3,519 „	1,564 „
„ Magnesia	0,843 „	0,421 „
„ Eisenoxydul	0,116 „	0,580 „
Schwefels. Natron	0,152 „	0,351 „
Kieselerde	0,125 „	0,301 „
Kohlensäure	8,072 „ od. 19,7 cub"	7,562 „ od. 16,3 c."

Beide Quellen sind kalt, von 7,5—8° R. (*Oesterr. medic. Wochenschr.* 1843. *No.* 20).

Alkaloidgehalt des *Extr. Chinae frigide paratum.* Winckler hat aus einer guten *Lima-China* (Huanuco) in dicken Röhren, welche nach genauer Untersuchung in einer Unze 3,5 Gr. Cinchonin, aber keine Spur Chinin enthielt, mit aller Sorgfalt ein kaltes wässriges Extract bereitet; er erhielt aus 76 Unzen fein pulverisirter Rinde (worin also 266 Gr. Cinchonin) durch zweimalige Ausziehung mit resp. 192 und 128 Unz. dest. W. u. rasche Abdampfung der vereinigten und geklärten Auszüge im Wasserbade 8½ Unzen Extract von starker Honigconsistenz und dunkelrothbrauner Farbe, starkem Chinageruche, angenehm bitterm Geschmacke, welches sich fast ohne Rückstand in W. löste. 100 Gr. davon lieferte sowohl durch Behandlung mit Alkohol und Kalkhydrat u. s. w., als durch verdünnte Schwefelsäure und Kalkhydrat u. s. w. genau 3 Gr. reines und trocknes Cinchonin. Das ganze Extract enthielt also nur 122,4 Gr. Cinchonin. Aus dem Rückstande der Rinde liessen sich auch durch Behandlung mit verdünnter Schwefels. u. s. w. noch 142 Gr. Cinchonin abscheiden. — Wahrscheinlich ist jedoch das Verhältniss des ins Extract übergehenden Alkaloids nach der Rindensorte und der angewendeten Wasserquantität verschieden. (*Jahrb. für pr. Ph. VI. p.* 32—34.)

Eisenjodür. Die jedenfalls zweckmässigste und den Kranken meist angenehme Form der Anwendung des Eisenjodürs ist nach C. Hoffmann die allemal frisch bereitete wässrige Lösung. Man reibt 8 Gr. Jod mit 2 Gr. Eisenfeile und wenig dest. W. zusammen und erhält so 10 Gr. Eisenjodür, das man filtrirt und nach Erforderniss durch dest. W. verdünnt. (*Jahrb. für pr. Pharm. VI. p.* 168.)

Chlorophyll narkotischer Pflanzen. Jahn, der sich bisher nicht ganz von der völligen Ueberflüssigkeit des Chlorophylls und Eiweisses in den narkotischen Extracten hatte überzeugen können, besonders weil er einmal von einem solchen Chlorophyllabsatze narkotische Wirkungen gesehen zu haben glaubte, hat sich die Mühe gegeben, das Chlorophyll von *Hyoscyamus* und *Belladonna*, nach Auflösung in Weingeist, Wiederausfällung durch W. und gehörigem Auswaschen mit Wasser, besonders zu prüfen. Er fand, wie zu erwarten war, dass die spirituöse Auflösung des Chlorophylls, oder damit zusammengeriebenes Mandelöl in das Auge gebracht, nie eine Spur von Erweiterung der Pupille bewirkte. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 5—8.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central Blatt.

28. Juni 1843. № 29.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung einer süssen Substanz von den Blättern der Linde, von Langlois. — Vergleichende Untersuchung mehrer Sassaparillsorten, von Cl. Marquart. — Bemerkungen über die Harngährung von Jacquemart. — Untersuchung der Blüthen von *Linaria vulgaris Bauh.*, von Riegel. — Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs).

Kl. Mitth. Weinsteinsaures Natron. — Bentley'sche Extracte. — Schwefelsaures Ammoniak im rohen krystall. Salmiak. — Flüssigen Opodeldoc, *Linimont. saponato-camphor. Ldq.* — Kupfer im *Lactucarium gallicum.* — Verhalten von Mannit und Glycerin zu Platinschwarz. — *Syrup. Rubi Idaei.* —

Untersuchung einer süssen Substanz von den Blättern der Linde, von Langlois.

Im vorigen trocknen Sommer, besonders während des Juni, bedeckte sich (in der Gegend von Strassburg) die obere Fläche der Lindenblätter mit einer dickflüssigen süssen Ausschwitzung, welche so reichlich war, dass sie zu gewissen Tagesstunden wie ein Regen herabtropfte. Eine mittelgrosse Linde hätte leicht mehrere Kilogramme liefern können. Aehnliche, aber nicht näher untersuchte, Secretionen wurden auch an anderen Bäumen beobachtet, besonders reichlich am Nussbaume. Der Verf. unterwarf das süsse Product der Lindenblätter einer nähern Untersuchung.

Das süsse Princip dieses Exsudates löst sich vollständig in Wasser, die filtrirte Lösung scheidet beim Abdampfen ein wenig Eiweiss aus und giebt dann einen schwach gefärbten Syrup. Dieser Syrup, etwas verdünnt, röthet Lakmus schwach, fällt basisch essigsaures Blei reichlich, giebt mit kieselsaurem Kali nach einigen Stunden einen gallertartigen Niederschlag, desgleichen einen z. Th. in Salzsäure löslichen Niederschlag mit Barytwasser und Chlorbaryum durch schwefels. Eisenoxyd wird er gebräunt, von salpeters. Silber, Oxals. und oxals. Ammoniak sehr schwach gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn sehr dunkelbraun, Salzsäure weniger stark.

120 Grm. dieses Syrups von 35° Beaumé wurden mit einer gleichen Menge Wasser und mit wohl ausgewaschener Bierhefe versetzt, das Gemenge aber in eine Flasche gebracht, deren Hals durch ein Rohr mit einem Gasrecipienten in Verbindung stand. Bei der herrschenden Temperatur von 20 — 25° C. trat die Gährung bald ein und war in acht Tagen beendigt. Die Flüssigkeit wurde durch Fließpapier filtrirt und destillirt; man erhielt 75 c. C. Alkohol von 14°, = 22 Grm. absoluten Alkohol. So dass also 100 Gr. des Syrups so viel Alkohol gegeben haben, als 34 Gr. Rohrzucker. Der Destillationsrückstand wurde bis zur Syrupsdicke abgedampft, er wog dann 52 Grm., schmeckte schwach bitter, und schied beim Erkalten viele körnige Krystalle aus. In kochendem Alkohol löste er sich bis auf 6 Gr. Schleim oder Gummi auf. Aus der alkoholischen Lösung fiel beim Erkalten Mannit nieder. — Um die Säure des Syrups zu beseitigen, wurde derselbe mit Kreide und Thierkohle behandelt; dann durchgeseiht und concentrirt; beim Erkalten schied er fast ungefärbte Krystalle vom Ansehen und der Süssigkeit des Traubenzuckers ab. Man liess die Masse mehrere Tage mit kaltem Alkohol von 85 p. c. stehen. Sie löste sich zu etwa $^4/_5$ im Alkohol auf und die Lösung gab beim Verdunsten einen sehr süssen Syrup, aus welchem Traubenzucker krystallisirte. Das in kaltem Alkohol Unlösliche, $^1/_5$, löste sich in kochendem Alkohol bis auf einen kleinen Schleimrückstand; das Aufgelöste war Mannit. — Beim Verbrennen gab die süsse Substanz eine Asche, in der sich kohlensaures Kali, kohlens. und schwefels. Kalk und Chlorkalium nachweisen liessen. Die organische Säure der Substanz ist wahrscheinlich Aepfelsäure oder Milchsäure.

Die untersuchte Excretion, welche offenbar ein durch Einwirkung der Luft und der Wärme verändertes Product des Pflanzenlebens ist (weshalb man nicht entscheiden kann, ob die verschiedenen Zuckerarten gleich ursprünglich darin vorhanden waren), bestand also aus: Traubenzucker, Schleimzucker, Mannit, Schleim, Pflanzeneiweiss, einer Spur von Gerbstoff, pflanzensaurem Kali und Kalk, schwefels. Kalk und Chlorkalium.

Biot hat die optischen Eigenschaften dieses Syrups untersucht, nachdem er ihn durch Fällung mit Bleiessig, Filtrirung und Verdünnung hinreichend durchsichtig gemacht hatte. Er fand eine Drehung der Polarisationsebene nach Rechts von 12°,134, welche durch Vermischung mit Salzsäure auf 4°,6 vermindert wurde. Es enthält also der Syrup zwei Zuckerarten, welche beide nach Rechts ablenken, von denen aber die eine, dem Rohrzucker analog, durch Salzsäure dieses Vermögen verliert, die andere aber, dem festgewordenen Traubenzucker analog, durch Salzsäurezusatz nicht irritirt wird; und zwar müssen beide Zuckerarten in dem Verhältnisse von 45 : 55 an der Totalablenkung, diese = 100 gesetzt, Antheil haben, wie sich durch Berechnung der Beobachtungen ergiebt. (*Ann. de Ch. et de Phys. troisi. Sér. VII.* 1843. *Mars. p.* 348—354.)

Vergleichende Untersuchung mehrer Sassaparillsorten, von Cl. Marquart.

Mit je 250 Grm folgender Sassaparillsorten wurden folgende Versuche angestellt:

	Veracruz	Lissabon	Honduras	Lima	Caracas	Jamaica	Honduras (?)
Extractausbeute durch Infusion.	25 Gran.	14.	12.	36.	16.	28.	26.
Farbe des Infusums.	hellbraun.	braun ins Röthliche.	wenig hellbraun.	sehr roth.	hellbraun.	rothbraun.	rothbraun.
In Spir. vini rectif. lösen sich auf von dem Extracte.	23.	10.	10.	26.	12.	14.	18.
Der Rückstand enthält:	Schwefels.	Schwefels. und Eiweiss.	—	Schwefelsäure, Phosphors., Kali.	Gummi.	Kali u. Schwefelsäure.	Kali.
Extractausbeute durch Decoction.	32.	26.	24.	42.	22.	40.	—
Farbe des Decocts.	dunkelbraun.	röthlichbraun.	hellbraun.	dunkelroth.	braun.	rothbraun.	—
Von dem Extracte lösen sich in Weingeist:	25.	16.	12.	28.	12.	22.	—
Der Rückstand enthält:	Stärkmehl.	Stärkmehl.	Stärkmehl.	kein Stärkmehl.	Stärkmehl.	kein Stärkmehl.	—

Die weingeistigen Lösungen von allen erwähnten Sassaparillsorten reagirten ohne Ausnahme sauer; mit Kalkwasser entstand nirgends sogleich eine Trübung; selbst beim Stehen kein Niederschlag, wohl aber, mit Ausnahme der letzten und der Limasorte (welche selbst im Kochen nur unbedeutend gefällt wurden), durch Kochen ein ziemlich voluminöser Niederschlag. Oxals. Ammoniak gab bei allen Sorten gar keine oder nur eine sehr schwache Trübung und nach 24 St. einen geringen weissen Bodensatz. Essigsaures Bleioxyd fällte alle Lösungen (mit Ausnahme der ersten, welche sich nur stark trübte und nach 24 Stunden einen starken Bodensatz bildete) stark, der Niederschlag war rehfarbig, bei den beiden letzten Sorten chokoladenfarbig. Verschiedene Resultate gaben folgende Reagentien:

	Eisenchlorid.	*Quecksilberchlorid.*	*Schwefelsäure.*
Veracruz	dunkle Färbung. Nach 24 St. dunkle Färbung.	sehr schwache Trübung. Nach 24 St. Trüb. u. ein sich schwer senkender Absatz von hellbräunlicher Farbe.	keine Veränderung. Nach 24 St. keine Veränderung.
Lissabon	dunkle Färbung u. bedeutender Niederschlag. Nach 24 St. ein bedeutender grauer Bodensatz.	keine Trübung. Nach 24 St. Trübung und ein geringer hellerdfarbener Niederschlag.	sehr schwache Trübung. Nach 24 St. ein ger. Bodensatz.
Honduras	eine schwarzbraune Färbung. Nach 24 St. eine schwarzbraune Farbe nebst Niederschlag.	eine schwache Trübung. Nach 24 St. ein schwerer, fest aufsitzender erdfarbener Bodensatz.	keine Veränderung. Nach 24 St. keine Veränderung.
Lima	dunkelbraune, fast schwarze Färbung. Nach 24 St. schwarzbraune Färbung und starker Niederschlag.	keine Trübung. Nach 24 St. ein weisser schwerer Niederschlag.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein starker voluminöser Niederschlag.
Caracas	schwarzbraune Färbung u. Niederschlag. Nach 24 St. dunkle Flüssigkeit und bedeutender graubrauner Niederschlag.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein weisser fest aufsitzender Bodensatz.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein geringer Niederschlag.
Jamaica	schwarzbraune Färbung und bedeut. Niederschlag. Nach 24 St. bedeutender grauer Bodensatz u. schwarzbraune Färbung.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein weisser schwerer Bodensatz.	geringe Trübung. Nach 24 St. starker röthlichbrauner Bodensatz.
Honduras (?)	schwarzbraune Färbung und starker Niederschlag. Nach 24 St. bedeutender schwarzbrauner Niederschlag.	schwache Trübung. Nach 24 St. bedeutender leichter Bodensatz.	keine Veränderung. Nach 24 St. starker, kastanienbrauner Niederschlag.

Salpeters. Silberoxyd.	*Aetzammoniak.*	*Leimlösung.*
eine schwache Trübung. Nach 24 St. graue Färbung; kochend graubraun werdend; auf Zus. v. Salpeters. entst. gelblichweisser Niederschl., der sich in Aetzammon. löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein voluminöser Bodensatz.	keine Veränderung Nach 24 St. keine Veränderung
hellere Farbe u. starker Niederschlag. Nach 24 St. starker gelblichweisser Niederschl., der sich nicht in Salpeters., wohl aber in Aetzammon. löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein geringer Bodensatz.	wie oben.
starker Niederschlag. Nach 24 St. ein starker weissgrauer Niederschlag, der sich blos in Aetzammoniak löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein ziemlich starker voluminöser Niederschlag.	wie oben.
starker Niederschlag. Nach 24 St. starker weisser Niederschlag, der sich in Aetzammoniak löste.	keine Veränderung. Nach 24 Stunden kleine Krystallchen waren an den Wänden u. auf dem Boden angeschossen.	ein bedeutender Niederschlag. Nach 24 St. der N. hatte sich an die Wände u. an d. Boden fest anges.
ein bedeut. Niederschl. und bräunlichgelbe Färbung. Nach 24 St. ein bedeut. schmutzigweisser Niederschlag, der sich in Aetzammoniak löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. keine Veränderung.	keine Veränderung
starker Niederschlag. Nach 24 St. starker, fleischfarbener Bodensatz, der sich in Ammoniak löste.	dunklere Färbung. Nach 24 St. dunkelbraune Farbe u. geringer weisser Bodensatz.	ein Niederschlag. Nach 24 St. hatte sich fest angesetzt.
starker Niederschlag. Nach 24 St. starker Bodensatz, der sich in Aetzammoniak löste.	dunklere Färbung u. Niederschlag. Nach 24 St. geringer fleischfarbiger Niederschlag.	ein Niederschlag.

(Jahrb. für prakt. Pharm. VI. p. 40—43.)

Bemerkungen über die Harngährung, von Jacquemart.

Bekanntlich verändert sich normaler Menschenharn, selbst bei + 32° ziemlich langsam; er trübt sich nach einigen Stunden, bildet einen leichten Absatz, hellt sich wieder auf und erst am 9ten oder 10ten Tage fängt er an mit Säuren zu brausen. Den 14 Tag giebt er im Mittel sein 9faches Volumen Kohlensäure. — Setzt man dem Urine nur 1 p. c. Hefe zu, so giebt er schon am 6ten Tage sein 7faches, am 7ten Tage sein mehr als 12faches Vol. Kohlensäure; bei 4 p. c. Hefenzusatz stieg die Kohlensäuremenge noch schneller; Zusatz von 2,5 p. c. Leim 30, beschleunigte die Zersetzung dass bereits den 2ten Tag fast das 7fache Volumen Gas entwickelt wurde. — Setzte man frischem Harne so viel kohlens. Ammoniak zu, dass dessen Kohlensäure 2 Vol. betrug, so erhielt man bereits am 4ten Tage 8,3 Vol., am 5ten 14,6 Vol. Gas. Einen ähnlichen beschleunigenden Effect hatte ein Zusatz von etwa 8 p. c. gefaultem Urin. — Man entleerte ein Gefäss der öffentlichen *pissoirs*, ohne die Unreinigkeiten an den Wänden abzulösen, nahm dann den Harn, welcher nur 20 Minuten darin verweilt hatte, filtrirte ihn mehrmals, und mengte ihn dann mit frischem Harn; schon nach 24 St. entwickelte das Gemenge mit Säuren 6 Vol. Kohlens. und in 2 Tagen war die Zersetzung beendigt. — Das kräftigste Beförderungsmittel der Zersetzung des Harns ist der weisse Absatz, welcher sich in den Gefässen bildet. Man sammelte denselben, trocknete ihn auf einem Filter und setzte 2 Gr. davon im feuchten Zustande zu 100 Gr. frischem Harn. Schon nach 7 Stunden gab der Harn 3,5 Vol. Kohlensäure und in 24 St. war die Gährung beendigt.

Der Grad der Zersetzung des Urins in den obigen Versuchen wurde durch Messung der entwickelten Kohlensäure auf folgende Weise bestimmt. In eine mit Quecksilber gefüllte und im Quecksilbertroge stehende graduirte Glasröhre liess man 5 Grade Harn eintreten und darauf ebenfalls 5 Grade etwas verdünnter Schwefelsäure. Durch leichte Bewegung der Röhre wurde die Mischung bewirkt. Die entwickelten Gasmengen liessen sich nun unmittelbar ablesen, nachdem, wie sich von selbst versteht, die Ausgleichung des innern und äussern Quecksilberniveaus vor sich gegangen war. Bei der Bestimmung nahm man stets an, dass die Flüssigkeit ein dem ihrigen gleiches Vol. an Kohlensäuregas verschluckt habe. (*Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. VII.* 1843. *Févr. p.* 149—151.)

Untersuchung der Blüthen von *Linaria vulgaris Bauh.*, von Riegel.

Der Verf. fand in 1000 Theilen: 748 Wasser, 133,5 Extr., 49,5 Schleim, 32 Zucker mit pflanzens. Kalk, 8 Eiweiss, 2,25 eisengrünenden Gerbstoff, 5,5 fetthaltiges Chlorophyll, 8 Anthoxanthin und

115 eines eigenthümlichen Farbstoffs, den er Aethokirrin zu nennen vorschlägt.

Bekanntlich sind die Linariablumen hier und da zum Gelbfärben verwendet worden. Der Farbstoff lässt sich am besten aus dem alkoholischen — mit Hülfe der Wärme bereiteten — Extracte der Blüthen darstellen, indem man dasselbe erst mit kaltem Wasser wäscht, darauf mit Alkohol auszieht, den Auszug verdampft und den Rückstand mit Aether behandelt, bei dessen Verdunstung der Farbstoff in krystallinischen Wärzchen zurückbleibt. Oder noch besser kann man das alkoholische Extract in heissem Wasser auflösen, die Lösung durch Kalkwasser fällen, den rothen Niederschlag mit Essigsäure behandeln, die entstandene Lösung verdunsten, den Rückstand mit Alkohol ausziehen, den Auszug durch Bleizucker fällen, den rothen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzen, filtriren, das Filtrat verdunsten, den Rückstand mit Aether ausziehen. Durch Wiederauflösung in heissem Alkohol reinigt man den Farbstoff, der jedoch nur in blassgelben Wärzchen erhalten werden kann. Er ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar, wie es scheint unverändert sublimirbar, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, weniger leicht in fetten Oelen löslich. Die Lösungen sind blassgelb. Alkalien lösen den Farbstoff mit rother (Aetzammoniak und kohlensaure Alkalien mit dunkelgelber) Farbe, und die Lösung wird von Säuren gelb gefällt; concentrirte Schwefelsäure giebt eine carminrothe, immer dunkler werdende Lösung; Salzsäure und Salpetersäure geben ebenfalls in der Wärme rothe Lösungen, welche aber bald gelb werden. Die concentrirte wässrige Lösung des Farbstoffes wird von Zinnchlorür orangegelb, von essigsaurem Blei gelblichroth, von Kupfersalzen grünlichgelb, von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Eisensalzen bräunlich, von Jodkalium und chroms. Kali gar nicht gefällt. Aus seiner Lösung in Aetzammoniak und kohlens. Alkalien wird der Farbstoff durch Alaun blassgelb gefällt.

Die mit Linariablüthen — am besten nach vorheriger Entfernung des Gerbstoffs durch Leim oder saure Milch — gefärbten Zeuge sind hellgelb, werden aber an der Luft schmutziggelb. (*Jahrb. f. pr. Pharm. V. p.* 148—151.)

Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs.)

Höhere Verbindungsstufen des Kakodyls.

20. Kakodylsäure (Alkargen). Diese Säure bildet sich unter heftiger Wärmeentwickelung durch langsame Verbrennung des Kakodyls und seiner Oxyde. Das freie Radikal, indem es in diese Verbindung übergeht, durchläuft dabei unter fortwährender Aufnahme von Sauerstoff die intermediären Oxydationsstufen, und verwandelt sich in

eine zähe, syrupsdicke Flüssigkeit, in der die Säure zum grössten Theile mit dem Oxyde zu einer salzartigen Verbindung vereinigt bleibt. Diese zähe Masse löst sich in wenig Wasser auf; bei grösserer Verdünnung aber zerfällt sie in Parakakodyloxyd, das sich am Boden als eine ölartige Flüssigkeit aussondert und in aufgelöste Kakodylsäure, welche noch eine beträchtliche Menge des Oxyds zurückhält. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt durch Destillation der ursprünglichen Flüssigkeit bei 120° — 130° C. Das Parakakodyloxyd geht dabei grösstentheils über, während ein Gemenge der salzartigen Oxydverbindung mit freier Kakodylsäure in der Retorte zurückbleibt. Das mit der Säure verbundene, in der erwähnten zähen Flüssigkeit enthaltene Kakodyloxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst schwierig oxydirt. Leitet man indessen einen ununterbrochenen Strom Sauerstoff oder Luft bei einer Temperatur von 60°—70° mehrere Tage lang hindurch, so verwandelt sich der grösste Theil der Masse in Krystalle von Kakodylsäure, wiewohl es niemals gelingt, die letzten Spuren des Oxyds auf diese Weise mit Sauerstoff zu verbinden.

Um dieses Oxyd zu entfernen, unterwirft man die Masse der Destillation, bis die Temperatur ungefähr auf 130°—140° gestiegen ist, wobei noch eine kleine Menge Parakakodyloxyd übergeht. Die in der Retorte nach dem Erkalten zurückbleibende Masse giebt, zwischen Löschpapier gepresst, ein Product, das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol völlig rein erhalten werden kann. Allein die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute pflegt nur gering zu sein, da sich ein nicht unbeträchtlicher Theil des Kakodyloxyds verflüchtigt.

Alle Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man die Oxydation durch Quecksilberoxyd bewirkt. Bringt man diese Stoffe unter einer Wasserschicht mit einander in Berührung, so findet eine solche Temperaturerhöhung Statt, dass die ganze Masse nach wenigen Augenblicken ins Kochen geräth, wenn man sie nicht von aussen abkühlt oder kaltes Wasser hinzugiesst. Sobald das Gemisch den Geruch nach Kakodyloxyd völlig verloren und sich nach einiger Zeit geklärt hat, giesst man den flüssigen Theil von dem reducirten Quecksilber ab und fügt, um das gebildete kakodylsaure Quecksilberoxyd zu zersezzen, so lange Kakodyloxyd tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit bei dem Erhitzen kein Quecksilber mehr ausscheidet, und schwach alkarsinartig riecht. Die bei dem Abdampfen erhaltene und in Alkohol gelöste Masse liefert schon bei der ersten Krystallisation ein fast reines Product. Man gewinnt fast die ganze Menge an Säure, welche der Theorie nach erhalten werden kann.

Auch Kakodylsulfür verwandelt sich, der Luft ausgesetzt, in eine weisse Salzmasse, aus der Aether Kakodylsulfid unter Zurücklassung von reiner Kakodylsäure auszieht. Bunsen hat die Analyse des Alkargens mit chromsaurem Bleioxyd, so wie mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Sauerstoff wiederholt und gefunden, dass die Verbindung nicht 5, sondern nur 4 Atome Sauerstoff enthält. Der Arsenikgehalt wurde bei den späteren Versuchen ebenfalls bedeutend höher

gefunden. Diese Differenz erklärt sich aus der Bildung von Chlorarsenik, welches bei der Oxydation des Alkargens durch chlorsaures Kali nicht ganz vermieden werden zu können scheint.

In folgenden Versuchen wurde das Arsen durch Verbrennung mit Zinkoxyd, Auflösen und Behandeln mit schwefliger. Natron und Schwefelwasserstoff, und Behandlung des gefällten Schwefelarsens mit Salpetersäure u. s. w. bestimmt.

C	17,44	17,24	17,39	4 =	303,42	17,63
H	5,01	4,82	5,04	14 =	74,88	5,07
As	56,27			2 =	940,00	54,25
O	21,28			4 =	400,00	23,05
	100,00				1718,30	100,00

Aus der Zusammensetzung der kakodylsauren Salze ergiebt sich, dass die freie Kakodylsäure ein Atom Wasser enthält, welches bei höheren Temperaturen nicht daraus abgeschieden, sondern nur durch Basen ersetzt werden kann. Die rationelle Formel derselben ist daher $H_2O + C_4 H_{12} As_2 O_3$.

Schweflige Säure, Oxalsäure, schwefelsaures Eisenoxydul, freies Wasserstoffgas und andere schwächere Reductionsmittel verhalten sich indifferent gegen die Säure. Phosphorige Säure dagegen, mit einer Lösung von Kakodylsäure erwärmt, entwickelt augenblicklich den penetranten Geruch des Kakodyloxyds, welches bei dem Kochen in weissen Dämpfen entweicht. Ebenso geht dieser Stoff bei der Digestion mit saurer Zinnchlorürlösung augenblicklich in Kakodylchlorür über, das sich sogleich durch seinen Geruch zu erkennen giebt. Eine ähnliche Reduction erfolgt bei dem Kochen einer wässerigen Lösung von Kakodylsäure mit metallischem Zink. Es entsteht dabei kakodylsaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Kakodylsäure gegen die Wasserstoffsäuren. Leitet man über die völlig getrocknete Verbindung entwässertes Jodwasserstoffgas, so entsteht unter heftiger Erhitzung Wasser, Jodkakodyl und freies Jod, welches sich nach und nach in dem letzteren auflöst und eine weitere Zersetzung desselben bewirkt. Bromwasserstoffsäure bewirkt eine ähnliche Reaction. Schwefelwasserstoff dagegen erzeugt unter denselben Verhältnissen Kakodylsulfid, Wasser und freien Schwefel. Phosphorwasserstoff, Arsenikwasserstoff und Ammoniak sind ohne Einwirkung; Chlorwasserstoffgas endlich, in völlig entwässertem Zustande über die trockne Säure geleitet, verbindet sich damit zu einem der Säure entsprechenden basischen Superchlorid, das bei dem Abkühlen zu grossen strahligen Krystallen gesteht. Alle diese Reactionen sind von einer heftigen Wärmeentwicklung begleitet.

Weder rothe rauchende Salpetersäure, noch Salpetersalzsäure, ja nicht einmal ein Gemenge von Schwefelsäure und chromsaurem Kali greift die Kakodylsäure im mindesten an. Man kann diese Stoffe damit kochen, ohne dass weder der Wasserstoff, noch der Arsenik die geringste Oxydation erleidet. Selbst Chromsäure bewirkt nur dann eine von Feuererscheinung und heftiger Explosion begleitete Oxyda-

tion, wenn man sie im trocknen Zustande mit der Kakodylsäure erhitzt. Diese ungewöhnliche Beständigkeit des Radikals ist ganz geeignet, uns einen Begriff von der, alle Beispiele aus der unorganischen Natur übertreffenden energischen Verwandtschaftskraft zu geben, mit der die constituirenden Atome im Radikal zu einem Ganzen verschmelzen sind.

Trotz ihres grossen Arsengehaltes ist die Kakodylsäure nach directen Versuchen mit Thieren nicht giftig.

Die Kakodylsäure kann aus ihrer Auflösung in Alkohol in grossen, wohl ausgebildeten, wasserhellen Krystallen erhalten werden, deren Form bereits früher genauer beschrieben wurde. Diese Krystalle sind an feuchter Luft zerfliesslich, an trockner beständig und ohne allen Geruch. Ihr Geschmack und ihre Reaction ist schwach säuerlich. Sie lassen sich, ohne Zersetzung und ohne Wasser abzugeben, bis zu 200° C. erhitzen. Bei dieser Temperatur schmelzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die erst bei 90° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse gesteht. Ueber diese Temperatur hinaus werden sie völlig zersetzt unter Bildung von arseniger Säure und Ausgabe stinkender flüchtiger, arsenikhaltiger Producte. Sie verbindet sich unter Verlust ihres Wassergehaltes mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, welche alle im Wasser löslich sind und aus Alkohol zum Theil krystallisirt erhalten werden können. Sie treibt Kohlensäure aus. Ihre Salze zersetzen sich bei höherer Temperatur, wie die freie Säure, unter Entwicklung stinkender Zersetzungsproducte und Zurücklassung von kohlensauren und arsenikhaltigen Salzen.

21. Neutrales kakodylsaures Silberoxyd wird am leichtesten durch Auflösen von reinem Silberoxyd in Kakodylsäure erhalten. Die mit einem Ueberschusse des Oxyds bis zur Trockenheit abgedampfte Masse löst sich leicht im Alkohol auf, aus dem sie bei dem Erkalten in grossen Krystallen anschiesst. Sie bildet lange, äusserst zarte, gewöhnlich concentrisch gruppirte, geruchlose Nadeln, die an der Luft beständig sind, vom Lichte geschwärzt werden, und sich im Wasser in allen Verhältnissen lösen. Sie lassen sich bis 100° und darüber ohne Wasser auszugeben erhitzen, zersetzen sich aber bei einer nicht viel höheren Temperatur unter Ausgabe flüchtiger, alkarsinartig riechender Producte, die sich von selbst an der Luft entzünden. Diese Zersetzung erfolgt noch unter der Temperatur, bei welcher sich das Silber mit Arsenik verbindet. Das zurückbleibende Metall ist daher arsenikfrei. Bei 100° enthält das Salz:

C	9,83	„ 4	= 303,42	9,89	
H	2,48	„ 12	= 74,86	2,44	
As	„	„ 2	= 940,08	30,62	
O	„	„ 3	= 300,00	9,77	
AgO	47,24	47,36	1	= 1451,61	47,28
				3069,99	100,00.

22. Saures kakodylsaures Silberoxyd. Behandelt man Kakodylsäure mit kohlensaurem Silberoxyd mehrere Tage lang in der

Wärme, und dampft man die Masse bis zur Trockenheit ab, so zieht Wasser aus derselben ein dreifach saures Salz aus, das dem eben betrachteten im Aeussern nicht unähnlich ist, das aber schwieriger und in undeutlicheren Nadeln krystallisirt. Die zur Analyse verwandte Substanz war im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

C	15,76	12	=	916,8	14,02
H	3,53	40	=	249,6	3,82
As	„	6	=	2820,0	43,18
O	„	11	=	1100,0	16,82
AgO	22,00	1	=	1451,6	22,20
				6538,0	100,00

Es ist daher $= AgO + 3\,(C_4\,H_{12}\,As_2\,O_5) + 2\,H_2O$.

23. Kakodylsaures Silberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd. Vermischt man alkoholische Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich neutrales kakodylsaures Silberoxyd in grossen nadelförmigen Krystallen ab. Diese Krystalle erleiden unter der Flüssigkeit in wenigen Augenblicken eine Veränderung. Sie verwandeln sich in perlmutterglänzende Schüppchen, welche aus einer Verbindung des neutralen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd bestehen. Man wäscht dieselben so schnell als möglich durch Dekantation aus, und trocknet sie bei Ausschluss des Lichtes über Schwefelsäure. Sie färben sich am Lichte sehr schnell dunkelbraun. Für sich bis 100° erhitzt, so wie bei dem Kochen mit Wasser, erleiden sie dieselbe Veränderung. Bei 210° zersetzt sich das Salz mit einer kleinen Explosion, wie oxalsaures Silberoxyd. In Wasser löst es sich leicht; in absolutem Alkohol dagegen schwierig auf. Salpetersäure wird darin leicht durch ihre Reagentien erkannt.

C	6,16	6,01	4	= 303,4	5,88
H	1,51	1,41	12	= 74,8	1,44
As	„		2	= 940,0	18,07
O	„		3	= 300,0	5,77
AgO	55,84		2	= 2903,2	55,82
N_2O_5			1	= 677,0	13,02
				5198,4	100,00

24. Kakodylsaures Quecksilberoxyd kann nicht völlig rein erhalten werden, da es bei dem Auflösen in Wasser oder Alkohol in ein Gemenge verschiedener basischer und saurer Salze zerlegt wird. Dampft man eine Lösung von Kakodylsäure mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Quecksilberoxyd ab, so erhält man eine weisslichgelbe Masse, die mit Wasser oder Alkohol extrahirt stets eine trübe Lösung giebt, welche sich nicht klar filtriren lässt. Am reinsten noch erhält man das Salz, wenn man in einem Ueberschusse von concentrirter Kakodylsäurelösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd auflöst. Das Salz krystallisirt dann bei dem freiwilligen Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure aus. Es bildet weisse, zarte, wollig

gruppirte Nadeln, die mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelb werden. Bei dem Erhitzen entweicht metallisches Quecksilber und ein Gemenge stinkender, nach Alkarsin riechender Producte.

25. **Kakodylsaures Kupferoxyd mit Kupferchlorid** entsteht bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von Kupferchlorid und Kakodylsäure. Ist die letztere im Uebermaasse vorhanden, so wird das Kupferchlorid vollständig ausgefällt. Es bildet sich ein schleimiger, grünlicher Niederschlag, der bei dem Kochen der darüber stehenden Flüssigkeit körnig wird, und eine grünlich-gelbe Farbe annimmt. Derselbe lässt sich leicht und vollständig mit Alkohol auswaschen. Er löst sich leicht in Wasser, kann aber durch Verdunsten daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Bei dem Erhitzen stösst die Verbindung kakodylartig riechende Dämpfe aus, die sich von selbst an der Luft entzünden. Im Rückstande beibt Chlorkupfer, arsenigsaures Kupferoxyd, Arsenik und Kohle.

C	9,10	9,12	16 =	1213,1	9,10
H	2,13	2,14	48 =	299,5	2,25
As	„		8 =	3760,3	28,20
O	„		14 =	1400,0	10,50
Cl	23,12		14 =	3098,5	23,24
Cu	26,94		9 =	3561,3	26,71
				13333,3	100,00

Das Salz kann demnach als eine Verbindung von 2 At. saurem kakodylsaurem Kupferoxyd mit 7 At. Kupferchlorid betrachtet werden, nämlich: $2\,(CuO,\,2\,KO_3) + 7\,CuCl_2$.

Die übrigen kakodylsauren Salze bieten kein besonderes Interesse dar. Die Säure giebt mit Kali eine zerfliessliche Verbindung, die bei dem Abdampfen aus wässrigen Lösungen in concentrisch strahligen, dem Wawellit ähnlichen Krystallgruppirungen anschiesst. Das Natronsalz ist dieser Verbindung durchaus ähnlich, aber an der Luft beständiger. Die übrigen Salze mit metallischer Basis können nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bilden gummiartige Massen, die in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich sind.

26. **Kakodylsulfid***. Dieser merkwürdige Körper lässt sich am leichtesten durch directe Verbindung des Kakodylsulfürs mit Schwefel darstellen. Das durch dreimalige Destillation von Schwefelbaryum mit Chlorkakodyl erhaltene chlorfreie Sulfür, wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben über Chlorcalcium völlig von Wasser befreit, in einer ebenfalls mit Kohlensäure angefüllten Digerirflasche gewogen und mit $^1/_{7,564}$ seines Gewichts scharf getrockneten Schwefelblumen versetzt. Bei dem Erwärmen löst sich der Schwefel zu

* Die Verbindung entspricht der rationellen Formel $C_4\,H_{11}\,As_2\,S + C_4\,H_{11}\,As_2\,S_3$ und würde daher richtiger Kakodylsulfokakodylat genannt werden können.

einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, welche bei dem Erkalten völlig zu einem Aggregat weisser Krystallschuppen gesteht. Diese sind mit etwas freiem Schwefel oder mit einer kleinen Menge des Sulfürs verunreinigt. Sie enthalten ausserdem nicht selten Spuren von Kakodylsäure, welche man dadurch entfernt, dass man die Masse in erhitztem absolutem Alkohol auflöst und so lange Alkohol und W. hinzufügt, bis die Flüssigkeit bei 40° anfängt, Krystalle abzusetzen. Diese Vorsichtsmaassregel ist nothwendig, weil das Sulfür über 40° nicht durch Krystallisation gereinigt werden kann, da es sich bei höheren Temperaturen als eine Flüssigkeit aussondert. Die alkoholische Mutterlauge ist hinlänglich rein, um noch zur Darstellung der Kakodylschwefelsalze benutzt werden zu können. Da bei dieser Darstellung ausser dem Kakodylsulfid keine andere Substanz gebildet wird, so erhält man aus einem Atom der niederen Schwefelverbindung genau ein Atom des Sulfids, d. h. auf 100 Theile des ersteren 113,2 Theile des letzteren. Das Kakodylsulfid entsteht ausserdem bei der Oxydation des Sulfürs an der Luft. Zwei Atome dieser Verbindung nehmen dabei drei Atome Sauerstoff auf und verwandeln sich in eine feste Masse, die aus Krystallen von Kakodylsäure und aus Kakodylsulfid bestehen, welche sich durch wasserfreien Aether, worin nur das letztere auflöslich ist, leicht trennen lassen. Praktisch ist diese Methode nicht.

Eine dritte Art der Darstellung gründet sich auf das Verhalten der Kakodylsäure zum Schwefelwasserstoff. Leitet man einen Strom dieses Gases durch eine concentrirte alkoholische Auflösung der Säure, so entsteht eine weisse Fällung, welche aus einem Gemenge von Schwefel und Kakodylsulfid besteht. Behandelt man den Niederschlag mit schwachem Alkohol, so lösen sich die Schwefelverbindungen unter Zurücklassung des freien Schwefels zu einer Flüssigkeit auf, aus der bei dem Erkalten das Sulfid in Krystallen anschiesst.

Wendet man dagegen eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Säure zu diesem Versuche an, so entsteht neben dem Sulfid auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfür. Die Gegenwart von Wasser ist für diese Reactionen nicht erforderlich. Leitet man von Wasser befreites Schwefelwasserstoffgas über die vollkommen getrocknete Säure, so erfolgt dieselbe Reaction, wobei eine solche Erhitzung eintritt, dass das Gefäss, welches die Säure enthält, abgekühlt werden muss, um einer weiteren Zersetzung der gebildeten Producte vorzubeugen. Bei dem langsamen Abkühlen bildet das Kakodylsulfid grosse wasserhelle rhombische Tafeln, die bei schneller Krystallisation als eine zusammengehäufte Masse kleiner Prismen erscheinen, sich weich und fettartig zwischen den Fingern anfühlen lassen, an der Luft beständig sind, und einen penetranten Geruch nach *Asa foetida* verbreiten. Bei 50° schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, das bei dem Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse gesteht. Erhitzt man stärker, so entweicht Kakodylsulfür, mit etwas unzersetztem Sulfid gemengt. Der Rückstand färbt sich dabei gelblich. Bei dem Auflösen desselben in Alkohol scheidet sich etwas

Schwefel ab, während die Lösung nichts als unverändertes Sulfid enthält. Bei noch stärkerer Erhitzung destillirt die niedere Schwefelverbindung mit etwas Sulfid gemengt über, während Schwefel, dem eine kaum bemerkbare Menge Realgar beigemengt ist, sublimirt. In der Glühhitze bildet sich Schwefelarsenik und ein Gemenge sinkender Zersetzungsproducte. Bei dem Erhitzen an der Luft entzündet sich der Stoff, indem er zu Wasser, Kohlensäure, schwefliger Säure und arseniger Säure, welche als weisser Rauch entweicht, mit bläulich fahler Flamme verbrennt. In wässrigem und absolutem Alkohol löst er sich mit Leichtigkeit auf, in Aether dagegen schwieriger, in Wasser ist er unlöslich. Schwefelsäure löst ihn unter Entwicklung von schwefliger Säure und reichlicher Abscheidung von Schwefel auf. Chlorwasserstoffsäure löst ihn ebenfalls, jedoch wie es scheint, ohne merkliche Zersetzung. Seine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung zeigt ein sehr sonderbares Verhalten. Das Sulfid scheidet sich daraus bei einem gewissen Grade der Verdünnung in ölartigen Tropfen ab, welche sich in der ruhig stehenden Flüssigkeit bis 20° C. ohne fest zu werden abkühlen lassen, bei der leisesten Berührung der Flüssigkeit aber unter heftiger Erwärmung zu schönen Krystallen gestehen. Salpetersäure verwandelt den Stoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure in Kakodylsäure. Braunes Bleisuperoxyd bewirkt dieselbe Zersetzung unter Absatz von Schwefel und Schwefelblei und unter Bildung von kakodylsaurem Bleioxyd.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Weinsteinsaures Natron. Bei der Bereitung des *Tartarus natronatus* unter Anwendung eines von Glaubersalz nicht ganz freien kohlensauren Natrons beobachtete Hrazoc nach beendigter Krystallisation des Natronweinsteins die Abscheidung einer sehr leichtlöslichen aus ganz feinen seidenglänzenden Prismen bestehenden fixigen Krystallmasse, welche sich bei näherer Untersuchung als weinsaures Natron erwies, welches in der That auch in zwei Analysen 26,93—27,01 p. c. Natron ergab, ganz übereinstimmend mit der Angabe von Dumas & Piria, dass das Salz = Ta, 2 NaO + 4 aq. sei. Dieses Salz muss sich allemal bilden — und dann natürlich zugleich etwas schwefels. Kali —, sobald das zur Sättigung des Weinsteins verwendete kohlens. Natron Glaubersalz enthält; aber in der Regel ist die Mutterlauge entweder zu verdünnt und dann krystallisirt es gar nicht, oder zu concentrirt, und dann krystallisirt es mit dem Doppelsalze zugleich, ohne dass es bemerkt wird. (*Arch. der Pharm. XXXIV, p.* 1—4.)

Bentley'sche Extracte. Man hat bekanntlich von mehreren Seiten die mit Spiritus versetzten Kräutersäfte an die Stelle der Extracte setzen wollen, weil sie haltbarer seien. Baldenius hat 1838 dergleichen Präparate mit Absynthium, Chelidonium, Kirschlorbeerblättern und Bilsenkraut angefertigt, und bis jetzt in gut verkorkten u. zugebundenen Gläsern an kühlen u. dunkelen Orten aufbewahrt. An allen hat sich jetzt die früher grüne Farbe in

braun oder gelb verändert; bei Absynth. und Chelid. haben sich Geruch und Geschmack sehr vermindert; Laurocer. riecht und schmeckt stark nach Blausäure und hat einen starken Bodensatz gebildet. Am besten hat sich das Bilsenkrautpräparat gehalten, welches zwar dunkelbraun ist, aber noch seinen Geruch hat. Veränderlich sind also diese Präparate ebenfalls. (*Arch. d. Ph. XXXIV. p.* 14—16.)

Schwefels. Ammoniak im sohen krystall. Salmiak ist bekanntlich eine nicht seltne Verunreinigung (neben Glaubersalz, Kochsalz u. empyr. Oel); Gisekke hat kürzlich in einer billigen, mit 16 ℛ per 100 ℔. verkauften Salmiaksorte fast 16 p. c. schwefels. Ammoniak gefunden, so dass dieser Salmiak nur auf Aetzammoniak zu benutzen war. (*Arch. d. Pharm. XXXIV. pag.* 18.)

Flüssigen Opodeldoc; *Linim. saponato-camph. Liq.*, bereitet Gisekke seit mehreren Jahren nach folgender Vorschrift: *Sap. Hisp. mit. sicc.* ℥jj, *Camph.* ℥β, *Spir. vini rectificatissim.* ℥xvi, *Ol. Thymi* 3j, *Ol. Rorism.* 3jj, *Liq. Ammon. fortis* ℥j, *solve l. a. et filtra.* (*Arch. d. Ph. XXXIV. p.* 19.)

Kupfer im *Lactucarium gallicum.* Meissner hat in einem durch eine Drogueriehandlung bezogenen, ächt französischen *Lactucarium* Kupfer in Gestalt metallischer, bei der Auflösung neben dem gewöhnlichen Extractabsatze zurückbleibender, Schuppen aufgefunden, wahrscheinlich eine mechanische Folge des Umrührens mit eisernen Spateln beim Eindicken des Extracts in kupfernen Gefässen. Ganz wie beim *Succ. Liquir. crudus.* Die wässrige Lösung des Extracts war frei von Kupfer. (*Arch. d. Ph. XXXIV. p.* 22.)

Verhalten von Mannit u. Glycerin zu Platinschwarz. Wenn man nach Doebereiner auf Mannitlösung atmosph. Luft u. Platinschwarz einwirken lässt, so entsteht bei 40—50° C. eine gelbe, in W. lösliche, in Alkohol unlösliche gummiartige Säure (Bleihyperoxyd giebt Gummi, Kohlens., Ameisensäure und eine acetonartige Substanz). Mengt man Glycerin mit Platinschwarz, so erhitzt sich das Gemenge, absorbirt Sauerstoff, stösst saure Dämpfe aus und das Glycerin geht in eine fixe, nicht krystallisirbare, in Alkohol lösliche, salpeters. Silber und Quecksilber reducirende, durch ihr Verhalten zu Basen von Aepfels. und Milchs. verschiedene Säure (Glycerylsäure) über. Durch dieses Verhalten des Glycerins erfährt allerdings die hypothetisch angenommene alkoholartige Constitution desselben eine Bestätigung. (*Journ. f. pract. Chem. XXVIII. p.* 498—500.)

Syr. Rubi Idaei. Mouchon weicht bekanntlich die noch nicht ganz reifen zerquetschten Beeren in ½ ihres Gewichts rothem Weine 12 Stunden (besser 36 St.) lang ein, presst aus, seiht den Saft durch und macht daraus mit 30 Unzen Zucker per Pfd. Saft (24 Unzen Zucker reichen hin) den Syrup. Oberlin bereitet seinen Himbeersyrup ohne Wein. Er bringt die zerquetschten Früchte in eine Flasche, in die ein Korkstöpsel einmündet, der durchbohrt ist, und mittels einer rechtwinklig gebogenen Röhre ein kleines, mit Wasser angefülltes Fläschchen mit dem Innern der grossen Flasche in Verbindung setzt. Man überlässt nun das Ganze bei gehöriger Temperatur sich selbst so lange, bis in dem Wasser des kleinen Fläschchens keine Gasblasen mehr aufsteigen. Hierauf seiht man den jetzt weinigen und abgepressten Saft ab, filtrirt ihn, und bereitet sich bei mässiger Hitze, unter Zusatz

von je 22 Unzen Zuckers auf jedes Pfd. des Saftes, einen Syrup, dessen Farbe, Geschmack und Wohlgeruch Nichts zu wünschen übrig lassen. — In sehr trockenen Jahrgängen muss man den zerquetschten Früchten etwas Wasser, oder, wenn es gestattet ist, etwas Wein zufügen, um die Scheidung des Saftes zu erleichtern. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 118—119.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Im Verlage von **H. L. Brömmer** in Frankfurt a. M. erschien so eben und ist in allen Buchhandlungen zu haben:

Rheinische Flora.

Beschreibung

der wildwachsenden und cultivirten Pflanzen des Rheingebiets

vom

Bodensee bis zur Mosel und Lahn,

mit besonderer Berücksichtigung des

Grossherzogthums Baden.

Von

J. Ch. Döll.

gr. 8. 54½ Bogen. 3 Rthl. 5 Ngl. oder 5 fl. 24 kr.

Das vorstehende Werk des, in der botanischen Literatur schon vortheilhaft bekannten Verfassers, enthält eine selbstständige, die neuesten Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschungen berücksichtigende, Beschreibung der wildwachsenden und der allgemein cultivirten Gefässpflanzen des bezeichneten Rheingebiets, mit Einschluss der nicht zur Alpenregion gehörigen Nebengebiete. So wie diese Flora den lernenden und lehrenden Naturfreunden in Baden, Würtemberg, Hessen, Kurhessen, Nassau, Elsass, Rheinbaiern, Rheinpreussen und selbst im östlichen Tyrol, in der nördlichen Schweiz und in Altbaiern, wegen vielfacher neuer Beiträge von unabweisbarem Interesse sein muss, so dürften sie auch alle Freunde der botanischen Morphologie und Systematik, wegen mancher neuen Leistungen in diesen Fächern, willkommen heissen.

Bei **Heinrich Zimmer** in Frankfurt a. M. ist so eben erschienen:

Redtel, R. C., praktische Anleitung für den ersten Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse der gewöhnlichsten Verbindungen.
8. geh. 8 gGr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. Juni 1843. № 30.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, von BUNSEN. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs.) (Beschluss.)

KL. MITTH. Citronens. Eisenoxydul. — Benzoësäure im Castoreum. — Kryst. arsenigs. Kali. — Frostbeulenseife nach HARUSELER. — *Sapo Kali hydriod.* nach HARUSELER. — *Syrupus amygdalarum.* — Nachweisung von Soda in der Pottasche. — Milchsaures Eisenoxydul. — Entdeckung des Arsens. — Entdeckung kleiner Mengen von Jodkalium.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, v. BUNSEN. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs.) (Beschluss.)

Durch Quecksilber wird die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Es bildet sich unter bedeutender Erhitzung Schwefelquecksilber und Kakodylsulfür, welches seinerseits bei einer Temperatur von 200° C. unter Abscheidung des Radikals das letzte Atom Schwefel an das Quecksilber abgiebt.

Die Analyse dieser, so wie der übrigen hierher gehörigen Schwefelverbindungen, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Verbrennung lässt sich indessen mit chromsaurem Bleioxyd ausführen, wenn man den vordern Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferspänen anfüllt und ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd vor dem LIEBIG'schen Kaliapparate einschaltet.

C	17,62	17,13	17,07	4 =	303,4	17,74
H	4,34	4,28	4,30	12 =	74,8	4,35
As	54,88	55,04		2 =	940,0	54,56
S	23,21	23,55		2 =	402,4	23,35
	100,00	100,00			1720,6	100,00

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass diese höhere Schwefelverbindung ein Atom Schwefel mehr enthält, als das Sulfür. Verdoppelt man die angenommenen Atomenzahlen, so erhält man die Ele-

mente einer Verbindung, die aus Kakodylsulfür verbunden mit einem Supersulfid besteht, welches in seiner Zusammensetzung der Kakodylsäure entspricht, nämlich: $C_4 H_{12} As_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3$.

Dass diese letztere Ansicht die richtigere ist, ergiebt sich aus der Thatsache, dass das erste Glied der Formel durch andere basische Schwefelmetalle ersetzt werden kann. Die Schwefelsalze, welche aus dieser Substitution hervorgehen, entstehen nicht nur auf ganz ähnliche Weise, wie die unorganischen Schwefelsalze, sondern stimmen auch vollkommen mit diesen in ihrem Verhalten überein. Sie werden durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf kakodylsaure Salze, oder noch leichter durch Fällung des eben beschriebenen Sulfids mit Metalloxydlösungen erhalten. Das in diesen Salzen das elektronegative Glied bildende nach der Formel $C_4 H_{12} As_2 S_3$ zusammengesetzte Supersulfid scheint für sich in Auflösung nicht ohne Zersetzung bestehen zu können, sondern zerfällt mit Alkohol oder Aether behandelt in Schwefel und Kakodylsulfid. Es ist wahrscheinlich in der Flüssigkeit enthalten, welche man erhält, wenn man zwei Atome Schwefel in einem Atom Kakodylsulfür auflöst. Die Flüssigkeit gesteht dadurch bei dem Erkalten zu einer Masse krystallinischer Schüppchen, welche von der auf ähnliche Weise erhaltenen und aus Alkohol krystallisirten Verbindung $C_4 H_{12} As_2 S_2$ wesentlich durch ihre äussere Form abweichen. Löst man die drei Atome Schwefel enthaltende Masse in absolutem Alkohol in der Wärme auf, so scheidet sich weniger als ein Atom Schwefel ab, und man erhält bei dem Abkühlen neben freiem Schwefel und Kakodylsulfid einzelne Krystalle, die in ihrer Form von dem letzteren abweichen, und die neben den Elementen des Kakodyls mehr Schwefel enthalten, als diese letzteren.

27. Gold-Sulfokakodylat. Vermischt man alkoholische Lösungen von Goldchlorid und Kakodylsulfid, so entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelgold, der sich bei längerem Kochen mit der darüberstehenden Flüssigkeit in ein sandiges, leicht zu Boden sinkendes, weisses, etwas ins gelblich-graue spielendes Pulver verwandelt, welches völlig homogen ist, und in dem sich keine Spur von Schwefelgold unter dem Mikroskope mehr erkennen lässt. Die Auflösung enthält eine nicht unbedeutende Menge von Kakodylsäure. Die auf diese Art erhaltene Verbindung mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

C	6,61	4 =	303,2	6,57
H	1,76	12 =	74,8	1,62
As	20,15	2 =	940,6	20,40
S	17,75	4 =	804,8	17,46
Au	53,73	2 =	2486,0	53,95
	100,00		4608,8	100,00

$= Au_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3$.

Die Verbindung bildet ein gelblich weisses, äusserst zartes, geruch- und geschmackloses Pulver, das im Wasser, Alkohol, Aether

und Salzsäure unlöslich ist. Mit rauchender Salpetersäure übergossen, entzündet es sich, und wird unter Ausscheidung von Gold und Schwefel theilweise oxydirt; durch Kalihydrat wird es zersetzt, indem sich Schwefelgold abscheidet. Bei dem Erhitzen färbt es sich dunkel, giebt fast reines Kakodylsulfür aus, welches in ölartigen Tropfen abdestillirt, und hinterlässt endlich, unter Absatz von Schwefel reines arsenikfreies Gold. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung darauf.

28. Kupfer-Sulfokakodylat entsteht bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und Kakodylsulfid ohne Anwendung von Wärme. Um die Bildung von Schwefelkupfer zu vermeiden, ist es nöthig, einen grossen Ueberschuss der Kakodylverbindung anzuwenden. Setzt man zu viel von der Kupferverbindung hinzu, so bildet sich nicht selten noch ein anderes in langen büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Schwefelsalz, welches sich nach einiger Zeit von selbst unter Bildung von Schwefelkupfer zersetzt, und das B. seiner Unbeständigkeit wegen nicht näher hat untersuchen können. Der Niederschlag des ersterwähnten Kupfersalzes lässt sich leicht mit absolutem Alkohol auswaschen.

C	10,4	10,5	4 =	303,42	10,4
H	2,6	2,7	12 =	74,88	2,5
As	31,5		2 =	940,08	31,9
Cu	27,1		2 =	791,38	27,0
S	28,5		4 =	804,66	28,2
	100,0			2914,42	100,0

In ihrem Verhalten stimmt diese Verbindung im Allgemeinen mit dem Goldsalze überein. Sie bildet ein eigelbes, höchst zartes, lockeres Pulver, das sich nur sehr schwierig mit Wasser mischen lässt. Sie löst sich weder in Wasser, Alkohol und Aether, noch in Säuren und Alkalien auf, wird aber durch Aetzkali ähnlich wie das eben betrachtete Goldsalz zersetzt. Bei dem Erhitzen entweicht zuerst Kakodylsulfür, dann sublimirt Schwefel, und zuletzt bleibt Schwefelkupfer zurück. Auch dieses Salz wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

29. Wismuth-Sulfokakodylat. Man erhält dasselbe ebenfalls durch Fällung einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kakodylsulfid mit einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von saurem salpetersaurem Wismuthoxyd. Beide Lösungen müssen bis zum Kochen erhitzt, und die letztere tropfenweis unter beständiger Bewegung in die erstere gegossen werden. Die Auflösung färbt sich dabei goldgelb und setzt nach einigen Augenblicken eine voluminöse Masse zarter wolliger Nadeln ab, die sich in kurzer Zeit von selbst in krystallinische Schüppchen verwandeln. Man giesst die darüber stehende gelbe Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, und fällt dieselbe abermals unter denselben Vorsichtsmaassregeln, diese Operation so lange wiederholend, bis sich auf ferneren Zusatz der Wismuthlösung die ersten Spuren eines schwarzen Niederschlags von Schwefelwismuth zeigen. Das Salz bildet luftbeständige geruchlose, goldgelbe, zarte Schüpp-

chen, die in Wasser, Alkohol und Aether fast völlig unlöslich sind, und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Sie lassen sich bis 100° ohne Veränderung erhitzen. Bei höheren Temperaturen zerfallen sie in Schwefel, Schwefelwismuth und Kakodylsulfür.

C	10,02	4 =	303,2	10,07
H	2,56	12 =	74,8	2,49
As	„	2 =	940,0	31,23
S	„	4 =	804,8	26,74
Bi	30,13	1 =	886,9	29,46
			3009,7	100,00

30. **Blei-Sulfokakodylat** wird, wie die übrigen Verbindungen, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfid mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Die Verbindung scheidet sich in kleinen weissen seidenglänzenden Schüppchen aus, die geruchlos und an der Luft beständig sind, sich im Wasser nicht, und in Alkohol kaum merklich auflösen. Sie stimmen in ihrem Verhalten mit der Wismuthverbindung überein, und werden, wie diese, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

C	8,95	4 =	303,2	8,87
H	2,28	12 =	74,8	2,19
As		2 =	940,0	27,51
S		4 =	804,8	23,55
Pb		1 =	1294,5	37,88
			3417,3	100,00

31. **Antimon-Sulfokakodylat.** Vermischt man eine verdünnte alkoholische Lösung von Kakodylsulfid mit einer ebenfalls verdünnten alkoholischen Lösung von Antimonchlorür, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit gelb und endlich von ausgeschiedenem Schwefelantimon orange färbt. Versucht man denselben mit Alkohol auszuwaschen, so erfolgt dieselbe Zersetzung. Wendet man dagegen concentrirte Lösungen bei einem Ueberschusse von Salzsäure an, so krystallisirt aus der Mischung ein Schwefelsalz in hellgelben plattgedrückten kurzen Nadeln, das sich mit Alkohol auswaschen lässt. Wenn dieser Körper keine Chlorverbindung enthält, so dürfte er als eine neutrale Verbindung von Schwefelantimon mit Kakodylsupersulfid betrachtet werden müssen.

C	11,88	12 =	917,22	11,48
H	3,00	36 =	224,63	2,81
As		6 =	2820,24	35,30
Sb		2 =	1612,90	20,19
S		12 =	2214,02	30,22
			7789,01	100,00

32. **Kakodylsuperchlorid.** Es gelingt nicht, die der Kakodylsäure entsprechende Chlorverbindung durch Destillation dieser Säure mit Kochsalz und Schwefelsäure zu erhalten, weil sie nicht flüchtig

ist und weder der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, noch dem Einflusse einer höheren Temperatur widersteht. Leitet man dagegen einen Strom Chlorwasserstoffsäure über trockne Kakodylsäure, so tritt eine heftige Reaction ein. Die Masse erhitzt sich bedeutend und verwandelt sich in eine Flüssigkeit, aus der bei dem Erkalten grosse glänzende Krystallblättchen anschiessen. Es ist nicht gelungen, diese Flüssigkeit von den erwähnten Krystallen vollständig zu trennen, da beide in einander auflöslich sind, und ein gleiches Verhalten gegen Auflösungsmittel besitzen. Dessenungeachtet steht B. nicht an, diesen Stoff für das der Kakodylsäure entsprechende Superchlorid zu halten. Es bildet eine syrupdicke, wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht, und dabei mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht. Die wässrige Lösung enthält ausser einer Spur von arseniger Säure, deren Bildung sich aus einer weiter unten näher zu betrachtenden Zersetzung leicht erklärt, auch Chlorwasserstoffsäure und Kakodylsäure. Mit metallischem Zink oder irgend einem anderen wasserzersetzenden Metalle behandelt, findet schon in der Kälte eine Reduction zu Kakodylchlorür Statt, welches sich augenblicklich durch seinen unerträglichen Geruch zu erkennen giebt. Bei fortgesetzter Einwirkung in höherer Temperatur schreitet die Reduction bis zur Abscheidung des Radikals fort. Einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, zerfällt die Verbindung ohne sich zu bräunen in ein kakodylchlorürhaltiges flüchtiges Product, in arsenige Säure und ein permanentes Gas, welches von Alkohol, aber nicht von Wasser absorbirt wird. Entzünden lässt sich die Verbindung nur, wenn man sie in die Flamme einer Weingeistlampe bringt. Da bei dem Ueberleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure über Kakodylsäure nur erst dann eine Abscheidung von Wasser bemerkbar wird, wenn die fertig gebildete Verbindung durch die fortgesetzte Einwirkung des Gases eine weitere Zersetzung erleidet, so dürfte die Formel für diese Substanz $C_4 H_{12} As_2 Cl_6 + 3 H_2O$ sein.

33. Basisches Kakodylsuperchlorid bildet den festen Bestandtheil der Producte, welche bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Kakodylsäure entstehen. Um es frei von fremden Beimengungen zu erhalten, löst man Kakodylsäure in höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, und dampft die Flüssigkeit, ohne sie zu erwärmen im luftleeren Raume über Kalk und Schwefelsäure ab. Sobald dieselbe zu einer breiartigen Masse blättriger Krystalle erstarrt ist, bringt man sie zwischen mehrere Lagen scharf getrocknetes und erwärmtes Druckpapier, und presst sie in einer ebenfalls erwärmten Presse aus. Wiederholt man diese Operation, indem man zwischendurch die Verbindung etwas Feuchtigkeit aus der Luft anziehen lässt, einige Male, und entwässert man die auf diese Art schon fast völlig von Feuchtigkeit befreiten Krystalle, wie anfangs über Schwefelsäure und Kalk, so sind sie hinlänglich rein, um zur Analyse benutzt werden zu können.

Die Verbindung bildet in diesem Zustande grosse durchsichtige, weisse Krystallblätter, deren Form undeutlich ausgebildet zu sein

pflegt. Sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack. Sie zerfliesst in kurzer Zeit an der Luft zu einer zähen Flüssigkeit. Bei einer Wärme, welche nicht weit unter der Temperatur des kochenden Wassers liegt, schmilzt sie zu einem farblosen Liquidum, das sich bei dieser Temperatur unter Entwicklung eines permanenten Gases und anderer Producte, ohne dabei eine dunkle Färbung anzunehmen, zersetzt. Diese Zersetzung beginnt selbst schon bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, und macht es unmöglich, den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Im übrigen verhält sich diese Verbindung dem neutralen Superchlorid analog.

C	13,91	13,79	12 —	910,25	13,88
H	4,58	4,64	48 —	299,51	4,57
As	„	„	6 —	2820,24	43,01
O	„	„	12 —	1200,00	18,30
Cl	20,12	„	6 —	1327,95	20,24
				6557,95	100,00

Die Zusammensetzung sowohl, als das Verhalten der Substanz, welche durch Wasser in Kakodylsäure und Chlorwasserstoffsäure, und durch Zink in Kakodyl, Chlorzink und Kakodylsäure zerlegt wird, sprechen dafür, dass sie als eine Verbindung von zwei Atomen Kakodylsäure mit einem Atom Kakodylsuperchlorid betrachtet werden muss, entsprechend der Formel $2\ KdO_3 + KdCl_6 + 6\ H_2O$.

Dampft man eine Lösung von Kakodylsäure in flüssiger Salzsäure so lange ab, bis die Masse eine syrupsdicke Beschaffenheit angenommen, so zerfällt sie bei fernerer schwachen Erhitzung in einen festen, flüssigen und gasförmigen Körper, von denen der erste als Rückstand hinterbleibt, der zweite mit Wasser und Salzsäure als eine ölartige Flüssigkeit übergeht, und der dritte als ein farbloses Gas über Wasser aufgefangen werden kann. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt unter fortwährender Erhitzung, wenn man einen Strom trockner Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur über Kakodylsäure leitet, ohne die Masse künstlich abzukühlen. Bei 100° — 109° C., geht diese Zersetzung noch rascher von Statten. Um über die Natur derselben Aufschluss zu erhalten, wurde Kakodylsäure in rauchender Salzsäure gelöst, abgedampft und schwach erhitzt. Das dabei entweichende Gas wurde in zwei kleinen Vorlagen durch Wasser und Aetzkalilösung, und endlich durch eine mit Aetzkalistücken gefüllte Röhre geleitet. Bei diesem Versuche, welcher unterbrochen wurde, sobald das Superchlorid anfing sich dunkel zu färben, sammelten sich in der ersten das Wasser enthaltenden Vorlage, ölartige Tropfen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit an. Der Rückstand enthielt ausser einer kleinen Menge unzersetzten Superchlorids und ausser einer Spur der oben erwähnten ölartigen Flüssigkeit nur reine arsenige Säure.

Das Gas, von dem man auf diese Art leicht aus 20 — 30 Gr. Kakodylsäure 500 bis 600 Kubikcentimeter rein erhalten kann, zeigte folgende Eigenschaften. Es ist farblos und völlig geruchlos, bei — 17° C. noch nicht flüssig. Es lässt sich über Wasser, welches nur

2,6mal sein Volumen davon aufnimmt, auffangen. Von Alkohol wird es in grosser Menge, und mit Leichtigkeit ohne Rückstand absorbirt. Aether löst es etwas schwieriger auf. Diese Lösungen werden durch alkoholische Metallsalzauflösungen nicht verändert. Ammoniak, Aetzkali, rauchende Schwefelsäure wirken weder auf das Gas, noch auf seine Lösungen. Kalium darin erhitzt, verbrennt unter Ausscheidung von Kohle zu Chlorkalium. Mit Luft oder mit Sauerstoff gemengt, verbrennt das Gas mit grüngesäumter Flamme. Chlor wirkt im hellen Tageslichte nur wenig darauf; bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet sich das Gemenge und verbrennt mit rother Flamme. Das spec. Gewicht des Gases ergab sich zu 1,763.

Bunsen hat es versucht, die Zusammensetzung desselben durch eine eudiometrische Analyse zu ermitteln, sich indessen bald überzeugt, dass der Wasserstoffgehalt bei brennbaren Gasarten, welche Chlor enthalten, auf diesem Wege nicht bestimmt werden kann. Es entsteht nämlich dadurch ein bedeutender Fehler, dass Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur durch Sauerstoffgas unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Chlor theilweise zersetzt wird.

Die eudiometrische Verbrennung bietet indessen hinlängliche Anhaltspunkte dar, um einen sichern Schluss auf die Verdichtungsverhältnisse der Bestandtheile zu machen. Bei der Ausführung dieser Versuche geschah die Absorption der Salzsäure durch eine kleine, an einen Klavierdraht gegossene Kugel von krystallisirtem phosphorsaurem Natron, welches sich weit besser als Borax zur Trennung der Salzsäure von der Kohlensäure eignet. Diese letztere wurde auf ähnliche Weise durch ein möglichst kleines befeuchtetes Aetzkalikügelchen bestimmt.

Man erhielt stets ein dem Vol. des angewendeten Gases gleiches Vol. Kohlensäure. Eine Analyse des Gases mit Kupfer und Kupferoxyd im Verbrennungsrohre gab:

C	23,78	2 =	151,6	24,01
H	5,92	6 =	37,4	5,92
Cl	67,79	2 =	442,6	70,07
			631,6	100,00

Das Gas ist also unzweifelhaft Methylchlorür.

Die mit dem Methylchlorür übergehende ölartige, im Wasser unlösliche Flüssigkeit verhält sich dem Kakodylchlorür sehr ähnlich. Mit Quecksilberchloridlösung vermischt, giebt sie namentlich die früher beschriebene, in seidenglänzenden Schüppchen krystallisirende Quecksilberverbindung. Sie unterscheidet sich aber vom Kakodylchlorür dadurch, dass bei der Bildung dieser Quecksilberverbindung keine Ausscheidung von Quecksilberchlorür Statt findet. Ausserdem besitzt sie eine höchst auffallende specifische Einwirkung auf die Geruchsnerven. Riecht man nämlich nur einige Sekunden lang auf ein damit befeuchtetes Glasfädchen, so steigert sich der anfangs fast ganz unmerkliche Geruch nach einiger Zeit bis zu einer unglaublichen Stärke, und verursacht einen heftigen Katarrh, der sich durch anhaltendes

Niesen, profuse Schleimabsonderung, Röthung der Augen und Nase, und selbst den bei dieser Affection eigenthümlichen Ton der Sprache zu erkennen giebt. Riecht man an eine etwas grössere Quantität, so geht der Geruch allmälig in ein unerträgliches Gefühl über, das mit einem bohrenden Schmerze im kleinen Gehirn verbunden ist.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wurden 20 Grm. Kakodylsuperchlorid bei mässiger Wärme, bis eine bemerkbare Färbung der Masse eintrat, destillirt, das erhaltene ölartige Product über Aetzbaryt entwässert, und in einem hermetisch verschlossenen rechtwinklig gelegenen Röhrchen der Destillation unterworfen.

Die Analyse gab 14,9 C, 3,81 H, 45,65 As, 26,21 Cl.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aus dem bei der Analyse gefundenen Verluste ist in diesem Falle nicht zulässig, da die Flüssigkeit mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und daher eine Verunreinigung mit diesem Stoffe niemals völlig vermieden werden kann. Es lässt sich aber aus den Reactionen, welche die Verbindung zeigt, und dem Umstande, dass sie die Elemente des Kakodyls enthält, der Schluss ziehen, dass der Sauerstoff in Verbindung mit Kakodyl als Kakodylsäure darin enthalten ist, und dass die Zahl der Sauerstoffatome nicht über 6 betragen kann. Nimmt man daher eine Sauerstoffverunreinigung von 3,54 pCt. darin an, so gelangt man zu der Formel $2\,KdO_3 + 3\,KdCl_4$, aus der sich alle Reactionen, die der Stoff darbietet, einfach erklären lassen.

C	15,45	20	=	1517,1	15,41
H	3,95	60	=	374,4	3,81
As	47,34	10	=	4700,4	47,72
Cl	27,16	12	=	2655,9	26,97
O	6,12	6	=	900,0	6,09
	100,00			9847,8	100,00

Legt man die aus diesen Zahlen abgeleitete Formel zum Grunde, so erklärt sich die Zersetzung, welche das Kakodylsuperchlorid bei höheren Temperaturen erleidet, auf das Einfachste. 2 At. des Superchlorids geben nämlich 2 At. Chlor an den Kohlenwasserstoff eines Kakodylsäureatoms ab, welches dadurch, indem das Arsenik mit dem Sauerstoffe als arsenige Säure austritt, in Methylchlorür übergeht. Man sieht daher, dass die Bildung des Chlorids aus dem Superchlorid auf einer Reduction beruht, welche durch eine überwiegende Verwandtschaft des Methylradikals zum Chlor des Kakodylsuperchlorids bedingt wird.

Das kakodylsaure Kakodylchlorid steht zu der Verbindung in naher Beziehung, welche im ersten Abschnitte dieser Untersuchung unter dem Namen Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd (10) beschrieben wurde. Man kann jetzt nicht anstehen, dafür die Formel $Hg_2O + KdCl_4$ als die wahrscheinlichere zu betrachten, da sie die Bildung und das Bestehen dieser Verbindung besser erklärt, als die früher angenommene.

34. Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid. Bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid bilden sich perlmutterglänzende Schüppchen, welche sich unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit oder bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feine weisse Nadeln verwandeln. Diese Krystalle sind geruchlos, und im Wasser fast in allen Verhältnissen löslich. Bei dem Erhitzen schmelzen sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei höheren Temperaturen unter Ausgabe von arsenikalisch riechenden Producten in Chlorwasserstoffsäure und Chlorquecksilber zersetzt werden. Sie lassen sich mit chromsaurem Bleioxyd analysiren, wenn man eine hinlänglich hohe Temperatur anwendet, wobei das Chlorquecksilber völlig zersetzt wird. Lässt man den vordern Theil des Verbrennungsrohrs etwas weiter aus dem Ofen hervorragen, so setzt sich das Quecksilber vollständig darin ab, ohne dass auch nur eine Spur davon in das Chlorcalciumrohr gelangt. Man kann das Quecksilber auf diese Art mit grösserer Schärfe, als es durch irgend eine andere Methode möglich ist, bestimmen, wenn man die etwas aus dem Ofen hervorgezogene Röhre, nachdem die Verbrennung beendigt und Luft durch den Apparat gesogen ist, mit einem Wassertropfen absprengt, das abgesprengte Stückchen zuerst mit dem Quecksilber und dann leer wiegt. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

C	5,88	5,90	4 —	303,2	5,78
H	1,74	1,83	14 —	87,4	1,66
As	„	„	2 —	940,0	17,84
O	„	„	3 —	300,0	5,69
Hg	48,08	47,6	2 —	2531,6	48,03
Cl	20,54	„	6 —	1106,5	21,00
				5268,7	100,00

Die wahrscheinlichste dieser Zusammensetzung entsprechende Formel ist: $Hg_2O_2 + KdCl_6 + H_2O$.

35. Basisches Kakodylsuperbromid. Die neutrale, der Kakodylsäure entsprechende Bromverbindung, scheint nicht für sich bestehen zu können. Leitet man trockene gasförmige Bromwasserstoffsäure über die sorgfältig von Wasser befreite Kakodylsäure, so bildet sich unter Ausscheidung von Wasser und Brom das dem Oxyde entsprechende Bromid. Das basische Superbromid dagegen kann auf dieselbe Weise erhalten werden, wie die analoge Chlorverbindung. Nur ist es schwieriger rein darzustellen, da es nicht krystallisirt und bei dem Erwärmen noch leichter zersetzt wird, als das Superchlorid.

Die Substanz wird am leichtesten durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Eine Bromwasserstoffsäure, welche man durch Behandeln von Brom mit Schwefelwasserstoff erhält, kann wegen der darin enthaltenen Schwefelsäure nicht unmittelbar zu dieser Darstellung benutzt werden. Um diese Verunreinigung zuvor daraus zu entfernen, setzt man so lange Barytwasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, und destillirt so viel von der Flüssigkeit ab, bis das übergehende Wasser anfängt,

deutlich sauer zu reagiren, und der Rückstand von ausgeschiedenem Brom sich gelblich färbt. Dieser Rückstand mit phosphatischer Säure destillirt, liefert eine farblose Säure, welche eine hinlängliche Concentration besitzt, um zur Darstellung der in Rede stehenden Bromverbindung verwandt zu werden. Löst man nur so viel Kakodylsäure darin auf, dass die Flüssigkeit noch eine stark saure Reaction zeigt, und dampft man die Masse bei 0° im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalkerde ab, so erhält man die Verbindung zwar nicht völlig rein, aber doch von hinlänglich constanter Zusammensetzung, um sie der Analyse unterwerfen zu können.

Das auf diese Art bereitete Kakodylsuperbromid bildet eine farblose, zähe, syrupsdicke, geruchlose Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist vollkommen neutral, nimmt aber bei dem Verdünnen mit W., worin sie in allen Verhältnissen löslich ist, eine stark saure Reaction an, indem sie in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet sie ebenfalls an der Luft, indem sie begierig Feuchtigkeit anzieht. In Alkohol ist sie ebenfalls in allen Verhältnissen löslich. Mit metallischem Zink behandelt, wird sie wie die entsprechende Chlorverbindung zu Kakodylbromür reducirt, und erleidet, wie diese, bei höherer Temperatur eine Zersetzung in arsenige Säure, Brommethyl und kakodylsaures Kakodylbromid.

Die Verbindung lässt sich nur mit chromsaurem Bleioxyd, und selbst durch dieses nur schwierig vollständig verbrennen. Um eine Ausscheidung von Brom bei der Analyse zu vermeiden, reicht es hin, den vordern Theil des Verbrennungsrohrs mit Kupferspänen anzufüllen, wodurch dieser Stoff völlig zurückgehalten wird.

C	11,78	11,77	16 =	1213,6	11,72
H	4,33	4,44	72 =	449,2	4,33
As	„		8 =	3760,0	36,30
Br	26,44		6 =	2934,9	28,33
O	„		21 =	2000,0	19,32
				10357,7.	

Aus diesen Zahlen und den Verhältnissen, unter denen die Verbindung entsteht, ergiebt sich die Formel $KdBr_6 + 3\,KdO_3 + 12\,H_2O$. Da bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Kakodylsäure keine besonderen Zersetzungsproducte entstehen, so kann die Verbindung ausser Kakodylsäure, Kakodylsuperbromid, Wasser und Bromwasserstoffsäure keine Stoffe weiter enthalten. Dass aber die letztere nicht unter ihren Elementen enthalten ist, ergiebt sich aus der völligen Abwesenheit einer sauren Reaction, die erst dann hervortritt, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Aus dieser Reaction erklärt sich zugleich der ziemlich bedeutende Verlust an Brom, welchen die Analyse ausweist. Das Superbromür wird nämlich durch Wasser in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt, die während des Abdampfens im luftleeren Raume verdunstet, und eine entsprechende Menge Kakodylsäure zurücklässt — eine Reaction, die bei den meisten sauren Chloriden der Metalle auf ähnliche Weise Statt

findet. Das basische Kakodylsuperbromid lässt sich mit dem Algarothpulver vergleichen, dem es seinem Verhalten, seiner Zusammensetzung und seiner Entstehung nach vollkommen entspricht.

Das Methylbromürgas, welches bei Erhitzung dieser Verbindung erhalten wird, zeigt folgende Eigenschaften: Es bildet ein farbloses Gas, das einen schwach ätherartigen Geruch besitzt, von dem B. es unentschieden lassen muss, ob er dem Gase eigenthümlich ist, oder von der sich zersetzenden Mischung herrührt, aus welcher dasselbe erhalten wird. Vom Wasser und eben so vom Aether wird das Gas kaum etwas absorbirt. Alkohol dagegen löst es noch leichter als das entsprechende Chlorür auf. Schon einige Grade unter 17° C. verwandelt es sich in ein dünnflüssiges, ätherartiges, durchsichtiges Liquidum. Mit Luft vermengt, brennt es über der Flamme einer Spirituslampe mit gelblicher Flamme. Mit Sauerstoff explodirt es heftig mit blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, Bromwasserstoff, Wasser und freiem Brom, von dem das zurückbleibende Gas braunroth gefärbt ist. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt es mit dem Chlormethyl überein. Bei der eudiometrischen Prüfung ergab sich, dass ein Volumen des Gases bei der Verbrennung mit Sauerstoff ein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugt. Das spec. Gew. ist = 3,155; die Rechnung fordert $\frac{12,885}{4}$ = 3,221.

36. Basisches Kakodylsuperfluorid. Kakodylsäure löst sich leicht und vollständig in concentrirter Fluorwasserstoffsäure unter starker Erhitzung auf. Bei dem Abdampfen im Wasserbade entweicht die überschüssige Fluorwasserstoffsäure und hinterlässt eine Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu sehr schön ausgebildeten prismatischen Krystallen gesteht, die durch Pressen zwischen Löschpapier und Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalk rein erhalten werden können. Die so dargestellte Verbindung bildet lange, vollkommen durchsichtige, prismatische Krystalle, oder bei schnellem Abdampfen eine biegsame krystallinisch fasrige Masse. Die Krystalle sind geruchlos, im Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfliessen an der Luft zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Sie greifen das Glas bedeutend an, und lassen sich nur in Platingefässen aufbewahren. Bei dem Erhitzen schmelzen sie, geben zuerst Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure und dann alkarsinartig riechende Producte aus und verbrennen zuletzt mit fahler Arsenikflamme unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle. Die gasförmigen Producte, welche bei dieser Zersetzung frei werden, scheinen kein Methylfluorür zu enthalten.

C	15,33	„	12	910,2	15,18
H	4,43	4,41	42	262,1	4,37
As	„		6	2820,0	47,05
F	23,38		6	1402,8	23,40
O			6	600,0	10,00
				5995,1	100,00

Daraus ergiebt sich die Formel: $2\,KdFl_6 + KdO_3 + 3\,H_2O$. Schliesslich erwähnt der Verf. noch nachträglich einer Verbindung $= KdS + 4\,CaS$, welche durch Vermischung alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfür mit salpetersaurem Kupferoxyd erhalten wird, und in sehr schönen, luftbeständigen, demantglänzenden Octaëdern krystallisirt.

Uebersicht aller beschriebenen Kakodylverbindungen:

1. Radikal: Kakodyl $= C_4\,H_{12}\,As_2 =$ Kd. (Centralbl. 1842. S. 397 ff.).
2. Sauerstoffverbindungen:
   Kakodyloxyd (Alkarsin) KdO (1841. S. 37); schwefelsaures, salpetersaures Kakodyloxyd.
   Parakakodyloxyd KdO (1842. S. 393).
   Kakodyloxyd mit salpetersaurem Silber $3\,KdO + AgO, N_2O_5$ (1842. S. 395).
   Kakodylsaures Kakodyloxyd (Uebergangsstufe) $KdO + KdO_3$.
   Kakodylsäure (Alkargen) $KdO_3 + H_2O$.
   Kakodylsaures Silberoxyd, neutral, sauer und mit salpetersaurem Silber.
   Kakodylsaures Quecksilberoxyd.
   Kakodylsaures Kupferoxyd mit Kupferchlorid.
3. Schwefelverbindungen:
   Kakodylsulfür KdS und dessen Verbindung mit Schwefelkupfer. (Centralbl. 1841. S. 40).
   Kakodylsulfid $KdS + KdS_3$.
   Kakodylpersulfid KdS_3, nur in den Schwefelsalzen mit Schwefelgold, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelblei und Schwefelantimon.
   Sulfokakodylate $= RS + KdS_3$.
4. Tellurkakodyl Kd Te.
5. Selenkakodyl Kd Se (1841. S. 42).
6. Chlorverbindungen:
   Kakodylchlorür $KdCl_2$ (1841. S. 45) und dessen Verbindung mit Kupferchlorür (1842. S. 396).
   Basisches Chlorkakodyl $3\,KdCl_2 + KdO$ (1841. S. 52).
   Kakodylchlorid $KdCl_4$ nur in der Verbindung mit Kakodylsäure $2\,KdO_3 + 3\,KdCl_4$ und mit Quecksilberoxydul (sonst Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd) $Hg_2O, KdCl_4$ (1841. S. 49).
   Kakodylsuperchlorid $KdCl_6$ (nicht völlig isolirt) und dessen Verbindung mit Quecksilberoxyd $2\,HgO, KdCl_6, H_2O$.
   Basisches Kakodylsuperchlorid $KdCl_6, 2\,KdO_3 + 6\,H_2O$.
7. Bromverbindungen:
   Kakodylbromür $KdBr_2$ (1841. S. 49); u. basisches Bromkakodyl (1841. S. 53).
   Kakodylbromid-Quecksilberoxydul $KdBr_4, Hg_2O$. (1841. S. 52).

Basisches Kakodylsuperbromid: $KdBr_6 + 3\ KdO_3 + 12\ H_2O$.

8. Jodverbindungen:
   Kakodyljodür KdJ_2. (1841. S. 47).
   Basisches Jodkakodyl KdO, 3 KdJ_2 (1841. S. 53.)
9. Fluorverbindungen:
   Kakodylfluorür $Kd\ F_2$ (1841. S. 49).
   Basisches Kakodylsuperfluorid $KdF_6 + KdO_3 + 3\ H_2O$.
10. Cyankakodyl $Kd\ Cy_2$ (1841. S. 43).

(Annal. der Chem. u. Pharm. XLVI. S. 1—48.)

Kleinere Mittheilungen.

Citronens. Eisenoxydul. Béral hat bekanntlich citronens. Eisenoxyd in den Arzneischatz eingeführt. Wirksamer würde wohl das Oxydulsalz sein. Oberlin in Strassburg bereitet dasselbe durch Digestion fein zerriebener Eisenfeile mit concentrirter Citronensäurelösung bei 70—80° C. Aus der Lösung schiesst das Salz in weissen Krystallen an. (*Jahrb. f. pr. Pharm. VI. p.* 117.)

Benzoësäure im Castoreum. In einem Standgefässe mit gepulvertem ächten canadischen Castoreum hat Riegel freiwillige Abscheidung von Krystallen an den Wänden bemerkt, deren nähere Untersuchung sie unzweifelhaft als Benzoësäure erkennen liess. Im sibirischen Castoreum ist die Benzoësäure schon durch Laugier, Batka und Brandes nachgewiesen worden und vielleicht sind Bohns eigenthümliche Säure und Brandes' Castorinsäure ebenfalls nur Benzoësäure. Vielleicht kann der Benzoësäuregehalt als Zeichen der Aechtheit und Güte des Castoreums angesehen werden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 34—35.)

Kryst. arseniga. Kali erhielt Riegel durch Digestion von Aetzkali mit arseniger S. und Hinstellen der gesättigten, bis zur Syrupsconsistenz concentrirten Lösung in einem verkorkten und mit Papiertectur versehenen Gefässe bei 30—35° C. Es schossen viele farblose und durchsichtige Quadratoctaëder und rhombische Säulen an, welche sich an trockner Luft lange unverändert halten, in feuchter Luft aber zerfliessen. Auch arsensaures Kali wurde auf ähnliche Art in wasserhellen, aber wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmbaren Kryställchen erhalten. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 166.)

Frostbeulenseife nach Hakuseler: Man löst 3j Campher in 3jjj Benzoëtinctur, reibt damit 3jj Jodkalium und $\mathfrak{Z}\beta$ Bleiessig zusammen, und vermischt endlich mit der Lösung (?) 4 Unzen Mandelöl und 2 Unzen frisch bereitete Aetzkalilauge. Die Mischung lässt man unter zuweiligem Umrühren einige Stunden in einem marmornen Mörser stehen, giesst sie dann in Papier- oder Holzkapseln und zerschneidet sie nach völligem Erkalten in Stücke. — Bei offnen Geschwüren ist statt dieser Seife das Verbinden mit einem aus 2 Unzen Mandelöl, ebensoviel Kalkwasser und 3jj *Tinct. Opii benzoic.* bereiteten Liniment anzuwenden. (*Jahrb. f. pr. Pharm. VI. p.* 120.)

Daraus ergiebt sich die Formel: 2 Kd Fl$_6$ + KdO$_3$ +

Schliesslich erwähnt der Verf. noch nachträglich einer Verbi
KdS + 4 CuS, welche durch Vermischung alkoholischer
von Kakodylsulfür mit salpetersaurem Kupferoxyd erhalten
in sehr schönen, luftbeständigen, demantglänzenden Octaed
lisirt.

Uebersicht aller beschriebenen Kakodylverbi

1. Radikal: Kakodyl — C_4 H_{12} As_2 — Kd. (
S. 397 ff.).
2. Sauerstoffverbindungen:
Kakodyloxyd (Alkarsin) KdO (1841. S.
res, salpetersaures Kakodyloxyd.
Parakakodyloxyd KdO (1842. S.
Kakodyloxyd mit salpetersaurem Silbe
N_2 O_5 (1842. S. 395).
Kakodylsaures Kakodyloxyd (Uebergangs
Kakodylsäure (Alkargen) KdO$_2$ + H_2O.
Kakodylsaures Silberoxyd, neutral, sau
saurem Silber.
Kakodylsaures Quecksilberoxyd.
Kakodylsaures Kupferoxyd mit Kupf
3. Schwefelverbindungen:
Kakodylsulfür KdS und dessen Verbindu
(Centralbl. 1841. S. 40).
Kakodylsulfid KdS + KdS$_3$.
Kakodylpersulfid KdS$_3$, nur in den Sch
felgold, Schwefelkupfer, Schwefelwism
Schwefelantimon.
Sulfokakodylate — RS + KdS$_3$.
4. Tellurkakodyl Kd Te.
5. Selenkakodyl Kd Se (1841. S. 42).
6. Chlorverbindungen:
Kakodylchlorür Kd Cl$_2$ (1841. S. 45
mit Kupferchlorür (1842. S. 396
Basisches Chlorkakodyl 3 KdCl$_2$ -
Kakodylchlorid KdCl$_4$ nur in der Ve
säure 2 KdO$_3$ + 3 Kd Cl$_4$ und mi
(sonst Quecksilberchlorid-Kakodyloxy
S. 49).
Kakodylsuperchlorid KdCl$_6$ (nicht
Verbindung mit Quecksilberoxyd
Basisches Kakod erchlorid
7. Bromverbindung
Kakodylb 41. S. 4
kakod
Kakodyll eroxy
S. 52).

Sapo Kali hydriod. nach Haeuseler: *Sapo sebi* ℥vj, *Alcoh. vini* ℥xβ. *Kali hydriod.* ℥ij. gr. xv, *solve in cucurbita vitrea et filtra.* Die warme Lösung wird in Opodeldocgläser gebracht. Das Präparat hält sich besser, als Jodkaliumsalbe. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI.* p. 119.)

Syrupus amygdalarum. Ein sehr haltbarer Mandelsyrup wird nach Haeuseler erhalten, wenn man 4 Unzen süsse, und 2 Unzen bittere geschälte Mandeln mit 6 Unzen Zucker bis zu Ausscheidung des Oels stösst, dann die Masse mit 14 Unz. Wasser zur Emulsion macht u. in dieser Emulsion 14 Unzen weissen Zucker auflöst. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 120.)

Nachweisung von Soda in der Pottasche. Nach Roder benuzt man hierzu am besten die Bildung des schwerlöslichen oxalsauren Natrons und die Thatsache, dass essigs. Kali durch Oxals. nur in bedeutendem Ueberschusse zersetzt wird. Man sättigt demnach die Pottascheprobe trocken mit conc. Essigsäure und setzt dann eine wässrige Auflösung eines gleichen Gewichts Oxalsäure zu. Ist die Natronmenge nicht zu unbedeutend, so entsteht sogleich ein körniger Niederschlag, den man abfiltrirt, trocknet und calcinirt, um ihn in kohlens. Natron zu verwandeln. 4—5 p. c. Soda in der Pottasche werden durch diese Methode sehr gut nachgewiesen, welche Empfindlichkeit dem Verf. für gewöhnlich zu genügen scheint. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 44.)

Milchsaures Eisenoxydul stellt Roder dar, indem er der mit Milchzucker versetzten Milch, sobald sie sauer zu werden beginnt, sogleich Eisenfeile zusetzt, unter möglichstem Luftausschluss bis zu Beendigung aller Einwirkung stehen lässt, dann rasch durch Leinwand filtrirt und schnell zur Krystallisation abdampft. Sind die Krystalle nicht weiss genug, so wäscht man sie auf einem Trichter mit kaltem Wasser aus. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 45.)

Entdeckung des Arsens: Roder schlägt vor, die verdächtigen Substanzen mit Bleizucker zu erhitzen, um den Alkarsingeruch hervorzurufen. Nach Bunsen entsteht jedoch Alkarsin nur bei Anwendung essigsaurer Alkalien. Ricker hat in der That gefunden, dass reine arsenige Säure mit Bleizucker erhitzt, keine Spur von Alkarsin giebt, dass aber bei Zusatz von etwas Schwefel alkarsinartig riechende Dämpfe entbunden werden. Der Scherbenkobalt aber, an welchem Roder die zu seinem Vorschlage führenden Versuche anstellte, enthielt Schwefel nach R's eigner Angabe. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 45—47.)

Entdeckung kleiner Mengen von Jodkalium. Wenn man eine wässrige Auflösung von Jodkalium oder Jodnatrium mit Jodsäure versetzt, so scheidet sich augenblicklich Jod aus. Nach Winckler bilden 6 Aeq. Jodsäure mit 5 Aeq. Jodkalium 5 Aeq. jodsaures Kali und 6 Aeq. Jod werden abgeschieden. Unter gehöriger Vermeidung der Umstände, unter denen die Jodsäure selbst reducirt wird, kann man hiernach den Zusatz von Jodsäure und Stärkmehl sehr gut zu Nachweisung von kleinen Mengen Jodkalium benutzen. Wahrscheinlich verhält sich Bromsäure zu Bromkalium und Bromnatrium ähnlich. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 70 und 207.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.